Canada

Energy, Mines and Resources Canada

Énergie, Mines et Ressources Canada

LIQUÉFACTION DE MATIÈRES LIGNOCELLULOSIQUES PAR VOIE ORGANO-SOLVOLYTIQUES:

influence des forces de cisaillement élevées sur la désagrégation et la dépolymérisation des constituants majeurs

Direction des énergies renouvelables

Préparé pour:

PROGRAMME DE DÉVELOPPEMENT EN BIOÉNERGIE

Direction des énergies renouvelables

Energie, Mines et Ressources Canada

N° du dossier du contrat MAS: 05SV.23216-4-6202

N° de série du contrat: OSV84-00234

8 avril 1986

PRÉPARÉ PAR:

Assistant de recherche: Claude Vanasse, M.Sc.A., ing.
Chercheurs responsables: Esteban Chornet, Ph.D., ing.
Ralph P. Overend, Ph.D.

DÉLEGUÉ SCIENTIFIQUE:

R.D. Hayes
Direction des énergies renouvelables
Energie, Mines et Ressources Canada
460 O'Connor Street
Ottawa, Ontario K1A 0E4

© Ministre des Approvisionnements et Services Canada 1987.

No de catalogue M91-7/2-1987F.
ISBN-0-662-94391-0.

TABLE DES MATIERES

	Page
TABLE DES MATIÈRES	I
REMERCIEMENTS	III
PRÉFACE	IV
RÉSUMÉ	VI
TABLE DES MATIÈRES	XIII
SOMMAIRE - RECOMMANDATIONS	XV
EXECUTIVE SUMMARY	XIX
INTRODUCTION	1
1. DESCRIPTION PHYSIQUE DU MONTAGE EXPÉRIMENTAL	8
1.1 Diagramme d'écoulement détaillé	9
1.2 Innovations apportées au système	18
1.3 Systèmes périphériques	35
2. PROTOCOLE ANALYTIQUE SUIVI	45
2.1 Échantillons de suspension/conversion du bois	45
2.2 Analyse du filtrat	47
2.3 Analyse du résidu solide	54
2.4 Analyse des gaz	61
3. PLAN D'EXPÉRIENCES	63
3.1 Choix de solvants	63
3.2 Choix des conditions expérimentales	64
3.3 Expériences de prétraitement avec l'huile minérale	65
3.4 Expériences, solvant créosote	65
3.5 Expériences, solvant polyol	66
3.6 Conditions douces de température	68
4. RÉSULTATS	71
4.1 Conditions élevées de température au réacteur (320-350°C)	71
4.2 Liquéfaction fractionnée	151
4.3 Valorisation enzymatique du résidu cellulosique	192

DISCUSSION 214

LISTE DES ILLUSTRATIONS GRAPHIQUES ET TABLEAUX 228

CONCLUSION 234

RECOMMANDATIONS 236

RÉFÉRENCES 238

APPENDICES 241

A. Étude d'agitation sur le préchauffeur du procédé de liquéfaction du bois 241

B. Morphologie des particules après traitement thermo-mécano-chimique .. 252

C. Liste des symboles 275

REMERCIEMENTS

La réalisation de ces travaux a été rendue possible grâce à la collaboration de plusieurs personnes. L'apport de M. Jean-Pierre Lemonnier concernant la mise au point et l'opération de l'unité de liquéfaction du procédé UDES-S ainsi que sa contribution aux développements technologiques reliés à cette unité ont joué un rôle déterminant. De même, ces travaux ont bénéficié des apports de Denis Eugène et de Michèle Heitz pour le démarrage et la mise en place des différents concepts sur la liquéfaction à Sherbrooke. La mise à profit des laboratoires analytiques des départements de biologie et de génie chimique de l'Université de Sherbrooke, de l'INRS Géoressources à Québec, de B.C. Research à Vancouver, ainsi que de notre propre laboratoire analytique a permis la caractérisation des phases solides, liquides et gazeuses du milieu réactionnel. Ainsi, l'utilisation de ces différentes infrastructures et l'apport des personnes déjà mentionnées ont facilité l'exécution de ce travail.

Ce rapport est basé sur la thèse de Maîtrise en Sciences appliquées déposée par l'auteur (Claude Vanasse) le 4 avril 1986 au Département de génie chimique de la Faculté des Sciences appliquées de l'Université de Sherbrooke (Sherbrooke, Québec).

Ce rapport peut être obtenu sous la référence suivante:

VANASSE, C., E. CHORNET et R.P. OVEREND, Université de Sherbrooke. Liquéfaction de Matières Lignocellulosiques par Voie Organo-Solvolytique: Influence des forces de cisaillement élevées sur la désagrégation et la dépolymérisation des constituants majeurs. Rapport du contrat N° 05SV.23216-4-6202. Direction des Energies Renouvelables; Energie, Mines et Ressources Canada, Ottawa, 1986, 278 pages.

Pour obtenir des exemplaires du présent rapport s'adresser à:

Directiondes énergies renouvelables
Energie, Mines et Ressources Canada
580, rue Booth
Ottawa (Ontario)
K1A 0E4

Le présent rapport est diffusé à titre documentaire uniquement. Il ne traduit pas nécessairement l'opinion du Gouvernement du Canada et ne constitue pas une recommandation d'aucun produit commercial ou d'aucune personne. Ni le Canada, ni ses ministres, agents, employés ou mandataires ne donnent de garantie à l'égard du présent rapport et n'assument aucune responsabilité liée à l'égard du présent rapport. Cette responsabilité incombe uniquement aux auteurs.

Les résultats de ce travail présupposent toute une période de développements débutant en 1982 jusqu'à la fin de 1984. Durant cette période et grâce au concours du Conseil de Recherche en Sciences Naturelles et en Génie (CRSNG), du Conseil National de Recherche du Canada (CNRC), du Ministère des Mines, Energie et Ressources (MER) du Québec, du Fonds Concerté d'Aide à la Recherche (FCAR), les développements des équipements suivants ont eu lieu:

- installation et mise en route de l'unité de liquéfaction du procédé UDES-S

- mise en place d'un système d'acquisition de données contrôlé par micro-ordinateur (HP-série 200)

- obtention d'appareillage analytique:
  - analyseur thermique
  - chromatographe liquide haute performance

- développement des méthodes d'analyses des constituants du bois ainsi que de l'analyse des sucres

PRÉFACE

Ce rapport final traite de la liquéfaction des matières lignocellulosiques par voie du procédé UDES-S. Les résultats de deux années et demie de travail sont présentés et discutés.

Depuis les chocs pétroliers de 1973 et 1979, l'incertitude quant aux approvisionnements pétroliers a forcé la mise en place de stratégies alternatives. L'obtention de carburants liquides à partir de la biomasse excédentaire ou résiduaire constituait une de ces alternatives. Dans ce rapport, nous décri-

vons nos travaux de liquéfaction qui conduisent à l'obtention de produits primaires susceptibles d'être valorisés en combustibles liquides.

La biomasse, par rapport au charbon et au pétrole, a l'avantage d'être renouvelable et accessible. Cette biomasse est toutefois fortement oxygénée (≈ 40%). Les "huiles" issues de la liquéfaction de la biomasse sont aussi fortement oxygénées (≈ 20%). Leur qualité équivaut généralement à celle d'une huile lourde avec la complication causée par la présence de l'oxygène. L'obtention de carburants plus performants comme la gasoline et le diésel à partir de ces huiles nécessite une phase ultérieure de déoxygénation.

Les procédés de liquéfaction sont généralement de deux types, inspirés de la liquéfaction du charbon, soit la liquéfaction directe ou indirecte. La liquéfaction indirecte vise à produire des gas de synthèse CO/H_2 lesquels sont ensuite traités catalytiquement pour produire des carburants. La gazéification est un exemple de ce type. La liquéfaction directe est le type de procédé employé dans le cadre des travaux de ce rapport. Dans ce cas, la biomasse est mise en contact avec un solvant. Des réactions pyrolytiques, solvolytiques et catalytiques ont lieu lors de la montée en température (12). Le résultat net est la fragmentation et réorganisation des macromolécules originelles en produits liquides (i.e. les huiles) solubles dans le solvant employé.

Les aspects technologiques ainsi que les aspects fondamentaux de la liquéfaction sont couverts dans ce travail. Les aspects technologiques visent la mise au point d'un système capable de traiter des suspensions concentrées lorsque le bois (sous forme de sciure ou farine) est mis en contact avec le solvant. Les coûts associés aux dimensions des réacteurs ainsi que les coûts d'énergie nécessaires pour chauffer le solvant peuvent diminués lorsque des suspensions concentrées sont préparées. L'objectif étant celui d'augmenter la productivité du système réactionnel (en kg bois traité x $\ell^{-1}_{réacteur}$ x hr^{-1}). Cette productivité (en anglais: space-time yields) était un des problèmes inhérents au procédé "PERC" (18), où des faibles concentrations de départ nécessitaient des ratios de solvant recyclage aussi élevés que de 19:1. Les aspects plus fondamentaux du procédé "PERC" ont été couverts par Appel (2) à l'aide de réacteurs "batch", concernant les effets de la température, du solvant et de catalyseurs homogènes sur les produits.

Les travaux de notre étude se concentrent sur la liquéfaction à court temps de résidence dans un réacteur tubulaire opéré en continu à l'aide de solvants modèles en faisant varier la température sans ajout de catalyseur. Le bois (Populus Tremuloïdes ou Populus Deltoïdes) est le type de biomasse utilisée dans ce travail.

La possibilité de récupérer chacun des polymères présents dans le bois, lesquels peuvent ensuite être valorisés selon leur nature chimique en différents co-produits à haute valeur ajoutée incluant des carburants liquides a aussi été étudiée. Cette approche de fractionnement permet un meilleur contrôle sur les produits par rapport à l'approche de liquéfaction classique. Ainsi, l'obtention de produits à plus haute valeur ajoutée est plus probable parce que contrôlable. Les chances d'augmenter la rentabilité du procédé sont donc plus grandes, tout en rendant cette rentabilité davantage indépendante des fluctuations du prix du pétrole.

Notre travail sur les aspects technologiques a permis d'améliorer la productivité des procédés de liquéfaction en augmentant la productivité des réacteurs. Aussi la possibilité du fractionnement présentée dans notre étude permet d'envisager l'utilisation de la biomasse résiduaire ou excédentaire dans des nouveaux créneaux de valorisation reliés aux différentes fractions.

La compréhension des aspects fondamentaux lors de la liquéfaction développée lors de ce travail intéressera aussi les scientifiques engagés dans la valorisation de la biomasse désireux de poursuivre dans ce domaine.

RÉSUMÉ

A- Objectifs

Ce travail traite deux points majeurs:

1) améliorer la technologie des systèmes de liquéfaction
2) développer une meilleure compréhension des mécanismes fondamentaux qui ont lieu durant les différentes étapes de la liquéfaction en présence de solvants prototypes (soit le créosote) ou modèles (soit l'éthylène glycol).

Une nouvelle approche de liquéfaction, la liquéfaction fractionnée, qui vise à récupérer les constituants majeurs du bois a aussi été développée.

Le but initial était d'obtenir, à partir de la biomasse, des carburants liquides avec un procédé simple. La possibilité d'obtenir des co-produits, incluants des carburants liquides, par la voie de liquéfaction fractionnée à partir de chacun des constituants s'avère une voie prometteuse.

B- Exécution du travail

L'aspect d'innovation technologique couvre principalement la pompabilité de suspensions concentrées et l'introduction en continu de bois frais au système. La pompabilité de suspensions concentrées a été développée avec de l'huile minérale comme solvant (pas ou très peu de pression de vapeur dans le réservoir de charge). L'introduction de bois frais à pression atmosphérique dans l'autoclave se fait donc facilement. Les suspensions concentrées sont préparées à partir de suspensions faiblement concentrées (6-8%) subissant un travail thermo-mécanique (formation d'une pâte) au travers d'une vanne d'homogénéisation, puis alternativement enrichies avec du bois frais suivies encore de travail mécanique, à 240°C. L'introduction en continu du bois sous forme de farine dans le système a été faite avec un système à vis de compression conçu dans nos laboratoires de même qu'avec un système de pompe à vis.

L'aspect plus fondamental de ces études a été couvert avec deux solvants modèles, le créosote et l'éthylène glycol; le premier étant représentatif de l'huile dérivée du bois dans son ensemble (13), celui-ci étant composé de crésol et d'aromatiques à deux noyaux avec 91.4% de sa masse ayant un point d'ébullition entre 205 et 345°C; le deuxième solvant est un polyol potentiellement dérivable de la fraction carbohydrate du bois par fermentation ou par hydrogénolyse des sucres (27,36), avec un point d'ébullition à 197°C. La liquéfaction s'est faite à 320-350°C autant avec le créosote qu'avec l'éthylène glycol. Les premiers bilans de matières, encore incomplets, ont été obtenus en présence du solvant créoscte, alors que les bilans de matières complets ont été obtenus en présence d'éthylène glycol. L'étape de prétraitement n'est pas utilisée que pour préparer des suspensions concentrées, mais pour faire "pénétrer" le solvant dans les fibres du bois et pour préparer des pâtes de consistance moyenne en solides (12-18%) facilement pompables au réacteur sous pression.

L'évolution chimique et structurelle du bois de départ en suspension a été suivie autant au niveau du prétraitement qu'au niveau de la réaction. Un échantillon de suspension est filtré, le résidu solide lavé à l'éthanol, la masse de résidu sec permettant de calculer la conversion globale du bois. Par la suite, l'évolution chimique (en fonction des paramètres opératoires) du résidu est suivie par analyse thermique, permettant de calculer la conversion de chacun des constituants du bois initialement présents. Des mesures de viscosité sur la cellulose résiduelle permettent de déterminer le degré de polymérisation de cette cellulose. La microscopie optique et électronique à balayage permettent de suivre les phénomènes de défibration et de défibrillation.

La phase liquide (ou filtrat) est caractérisée par distillation, par analyse élémentaire, par viscosité, par densité et par chromatographie séquentielle à élution de solvant: CSES (en anglais: SESC).

Dans l'approche de liquéfaction fractionnée, la cellulose résiduelle récupérée a été testée par hydrolyse enzymatique visant sa dépolymérisation en sucres. Les hémicelluloses récupérées ont été analysées par chromatographie à exclusion de taille alors que la lignine récupérée est caractérisée par analyse thermique et par analyse élémentaire.

C. Les principales constatations sont les suivantes:

Aspects technologiques

- Pompabilité de suspensions concentrées (20-30%) de farine de bois via une approche de prétraitement organo-solvolytique suivie de travail thermo-mécanique au travers d'une vanne d'homogénéisation. Cette approche met à profit (pour la pompabilité de suspensions concentrées) la solubilisation partielle du bois (hémicellulose et lignine) ainsi que sa désagrégation structurelle.

- Introduction en continu de bois frais en farine à l'unité de liquéfaction par un système à vis de compression et par une pompe à vis à pression. Le premier système permet des alimentations concentrées (25-30%), mais nécessite des raffinements pour être opérable sous pression, alors que le deuxième permet d'alimenter contre pression (3.4 MPa), mais limite les concentrations de bois à être traitées (10-14%).

Aspects plus fondamentaux du procédé

- Les mécanismes existants lors de la liquéfaction à 320-350°C dépendent du solvant employé: avec le créosote les mécanismes pyrolytiques prédominent. La capacité de solubilisation de ce solvant étant totale à 320°C, 4 min., tandis qu'avec l'éthylène glycol les interactions solvant-substrats compétitionnent avec les phénomènes de pyrolyse, la solubilisation du bois étant limitée à 65-73% pour les mêmes conditions, laissant un résidu cellulosique hautement cristallin non-converti indiquant que les phénomènes de carbonisation n'ont pas eu lieu à ces températures alors qu'avec le créosote ces phénomènes existent. La cellulose est donc protégée par l'éthylène glycol.

- Les rendements en huiles de 50-80% obtenus sont parmi les plus élevés rapportés jusqu'à présent. La gamme des 70-80% étant typique du solvant créosote, alors que la gamme des 50-55% est typique de l'éthylène glycol où jusqu'à 35% du bois n'est pas converti. Les gas et l'eau pyrolytique produits sont faibles, respectivement de 2-6% et de 10-15%.

- Les huiles de liquéfaction sont fortement oxygénées contenant entre 17 et 24% d'oxygène, à haut poids moléculaire, majoritairement de nature biphénolique et polyphénolique.

- Les solvants modèles employés ne se séparent pas de l'huile dérivée du bois par distillation. Tout au plus, une séparation semble possible avec la méthode SESC pour l'éthylène glycol, mais non avec le créosote, posant ainsi le problème de leur récupération. Cependant, des solvants modèles de types polyaromatiques à haut point d'ébullition (340-385°C) ont pu être séparés de l'huile et récupérés à 90-95% tout en étant identiques au solvant frais, étant alors propice au recyclage (38). D'autre part, l'huile dérivée du bois utilisée comme solvant, diminue les rendements en huile et a un point de ramollissement supérieur à 100°C après 6 recyclages (2).

Approche de liquéfaction fractionnée (conditions "douces" de température)

- Différents solvants à point d'ébullition plus faible que l'éthylène glycol, avec ou sans catalyseur, peuvent avantageusement induire une solubilisation

conjointe de la lignine et des hémicelluloses: eau/éthanol/éthylène glycol, eau/éthanol avec HCL (0.1 N). L'éthanol et le furfural seuls n'ont pas une bonne action solubilisante. Ces solvants n'ont pas d'action protectrice sur la chaîne cellulosique et si la température est trop forte (> 200-220°C) ou si le temps de résidence est trop long une partie importante de la cellulose se solubilise aussi.

- La méthodologie de récupération des constituants du bois une fois la réaction de solvolyse terminée fonctionne bien: la cellulose est récupérée sous forme de résidu solide, la lignine et les hémicelluloses sont séparées de la phase liquide suite à des étapes de distillation, extraction à l'eau et de filtration.

- Des bilans de masse sur le procédé UDES-S en présence d'éthylène glycol et d'eau/éthanol indiquent des taux de récupération suivants:

  - cellulose, 100%; sauf pour l'éthanol, 95.6%
  - lignine, 85%
  - hémicellulose 56-60%

  La principale limitation pour des récupérations de 100% des constituants secondaires est leur solubilisation qui n'est pas totale: 80-89%. Pour les hémicelluloses, le contrôle sur les entrées et sorties est encore à améliorer.

- Les différents constituants ainsi obtenus sont peu dégradés (dans leur état natif) et aussi assez purs, i.e., très peu contaminés les uns avec les autres.

- La valorisation enzymatique du résidu cellulosique est très bonne. Il est possible de récupérer tous les sucres potentiellement disponibles de la cellulose du bois par hydrolyse enzymatique sur un résidu cellulosique obtenu aux mêmes conditions opératoires que se fait la récupération de la lignine et des hémicelluloses.

D- Importance du projet

Le projet qui a consisté à développer un procédé pour la production d'huile à partir de la biomasse est important dans son ensemble parce qu'il contribue aux différentes stratégies alternatives visant à réduire notre dépendance énergétique face aux approvisionnements pétroliers. Plus précisément, ce projet de liquéfaction de la biomasse est important des points de vue suivants:

- technologique: parce qu'il a prouvé la préparation et la pompabilité de suspensions concentrées (20-30%) de farine de bois en milieu organo-solvolytique lesquelles étaient autrefois un obstacle majeur à l'opération d'unité continue de liquéfaction (procédé PERC). De plus, la dimension des réacteurs ainsi que la quantité d'énergie requise par unité de bois pour chauffer la suspension sont diminuées. La pompabilité de suspensions concentrées a déjà été réalisée en milieu aqueux grâce à un prétraitement acide suivi de travail mécanique dans un raffineur colloïdal où des suspensions de 20-30% en concentration sont aussi pompables. Cependant, c'était la première fois que de telles suspensions étaient préparées en milieu organo-solvolytique. Et comme l'a montré Appel (2) les solvants organiques donnent des rendements en huile plus élevés que l'eau, il était donc important qu'une technologie de pompabilité de suspensions concentrées soit développée en présence de solvants organiques.

- La faisabilité opérationnelle d'un réacteur tubulaire sous pression alimenté en continu avec des pâtes de 18% a été démontrée. L'opération en continu de l'unité de liquéfaction (2-4 kg bois/hre) à partir du bois frais est techniquement possible grâce à une pompe à vis à pression et est apte à faire de la production en continu.

- Les rendements en huile par ce procédé sont parmi les plus élevés jamais rapportés (50-80%), ce qui augmentent sa rentabilité.

- L'importance des mécanismes de solvolyse (à ces températures 320-350°C) a été mise à jour pour la première fois. Ceci peut ouvrir la voie à de nouveaux produits cellulosiques ou à un contrôle différent de la réaction de liquéfaction.

- L'approche de liquéfaction fractionnée telle que développée en milieu organo-solvolytique permet de varier la nature des produits obtenus par liquéfaction (incluant des produits de types carburants liquides) et d'en avoir le contrôle, ce qui n'est pas le cas dans la liquéfaction classique ou seules des huiles sont produites et où les produits sont le résultats de dégradations thermiques désordonnées. Cette stratégie de co-produits, qu'apporte la liquéfaction fractionnée, permet donc de diminuer la dépendance de la rentabilité du procédé face aux fluctuations des prix du pétrole sur le marché.

- La démonstration technologique de la séparation et de la récupération des constituants du bois avec des rendements élevés a été faite par le procédé de fractionnement UDES-S. Les constituants obtenus sont purs et peu dégradés étant ainsi propices à des valorisations ultérieures par les voies conventionnelles thermochimiques ou biotechnologiques.

- Ainsi, le résidu cellulosique obtenu s'hydrolyse enzymatiquement au complet pour donner des sucres. D'ailleurs toute la cellulose du bois initial peut être ainsi valorisée. Ceci indique que la cellulose du bois est devenue très réactive parce qu'accessible et qu'il est possible de s'attendre à ce qu'elle soit aussi réactive pour d'autres valorisations.

TABLE DES MATIERES

	Page
TABLE DES MATIÈRES	I
REMERCIEMENTS	III
PRÉFACE	IV
RÉSUMÉ	VI
TABLE DES MATIÈRES	XIII
SOMMAIRE - RECOMMANDATIONS	XV
EXECUTIVE SUMMARY	XIX
INTRODUCTION	1
1. DESCRIPTION PHYSIQUE DU MONTAGE EXPÉRIMENTAL	8
1.1 Diagramme d'écoulement détaillé	9
1.2 Innovations apportées au système	18
1.3 Systèmes périphériques	35
2. PROTOCOLE ANALYTIQUE SUIVI	45
2.1 Échantillons de suspension/conversion du bois	45
2.2 Analyse du filtrat	47
2.3 Analyse du résidu solide	54
2.4 Analyse des gaz	61
3. PLAN D'EXPÉRIENCES	63
3.1 Choix de solvants	63
3.2 Choix des conditions expérimentales	64
3.3 Expériences de prétraitement avec l'huile minérale	65
3.4 Expériences, solvant créosote	65
3.5 Expériences, solvant polyol	66
3.6 Conditions douces de température	68
4. RÉSULTATS	71
4.1 Conditions élevées de température au réacteur (320-350°C)	71
4.2 Liquéfaction fractionnée	151
4.3 Valorisation enzymatique du résidu cellulosique	192

DISCUSSION 214

LISTE DES ILLUSTRATIONS GRAPHIQUES ET TABLEAUX 228

CONCLUSION 234

RECOMMANDATIONS 236

RÉFÉRENCES 238

APPENDICES 241

A. Étude d'agitation sur le préchauffeur du procédé de liquéfaction du bois 241

B. Morphologie des particules après traitement thermo-mécano-chimique .. 252

C. Liste des symboles 275

SOMMAIRE - RECOMMANDATIONS

L'incertitude relative quant aux approvisionnements énergétiques depuis les chocs pétroliers de 1973 et 1979 a généré des stratégies énergétiques alternatives. Une d'entre elles consiste à avoir recours à la biomasse comme matière première celle-ci présentant l'avantage par rapport au charbon et au pétrole d'être renouvelable et accessible.

La démarche entreprise dans ce travail a consisté à utiliser la biomasse et de la liquéfier pour produire une "huile". Cette approche, connue comme liquéfaction directe, met la biomasse en contact avec un solvant à haute température (320-350°C). Les conclusions de notre étude couvrent des domaines reliés à la technologie et à l'opération de procédés de liquéfaction en continu:

- l'introduction continue de bois frais (en farine) au système

- le prétraitement et la pompabilité de suspensions de bois concentrées (20-30%)

- l'étude de paramètres fondamentaux de la liquéfaction, (rendements en huile et désagrégation structurelle) en présence de solvants prototypes: le créosote et l'éthylène glycol.

- développement du procédé de liquéfaction fractionnée en milieu organo-solvolytique permettant d'établir une stratégie de co-produits (incluant des produits de type carburant liquide).

Les travaux de développement sur la pompabilité de suspensions concentrées ont eu lieu en présence d'huile minérale comme solvant. A partir de suspensions faiblement concentrées (6-8%), des suspensions concentrées (20-30%) sont préparées par ajout de bois frais progressif suivi de travail mécanique de la suspension par passage au travers d'une vanne d'homogénéisation. La solubilisation partielle du bois sous les conditions de prétraitement ainsi que sa désagrégation structurelle permettent cette pompabilité accrue. Les travaux d'alimentation continue de bois frais ont été réalisés sur les systèmes conçus à Sherbrooke; un système d'alimentation à vis de compression et un système de pompe à vis.

Les aspects plus fondamentaux du procédé ont été couverts avec deux solvants prototypes: le créosote et l'éthylène glycol. Les bilans de masse complets sur l'unité ont été obtenus avec l'éthylène glycol. L'évolution chimique du bois (au prétraitement et à la réaction) a été suivie par analyse thermique et par viscosimétrie pour les mesures de degré de polymérisation de la cellulose. La désagrégation structurelle a été suivie par microscopie optique et électronique à balayage. La phase liquide où se retrouvent le solvant et l'huile dérivée du bois est caractérisée par distillation, par analyse élémentaire, par viscosité, par densité et par chromatographie séquentielle à élution de solvant, CSES (SESC en anglais). Dans l'approche de liquéfaction fractionnée, la cellulose résiduelle récupérée a été testée par hydrolyse enzymatique pour sa facilité à former des sucres, lesquels après fermentation, peuvent donner de l'éthanol. Les hémicelluloses récupérées ont été analysées par chromatographie à exclusion de taille alors que la lignine récupérée est caractérisée par analyse thermique et par analyse élémentaire.

Les acquis de ce travail sont reliés au développement d'un procédé continu:

- Ainsi, une technique thermo-mécano-chimique a été développée en vue de pomper des suspensions concentrées de bois (20-30%) en milieu organo-solvolytique.

- L'opérabilité continue d'un réacteur tubulaire sous pression (3.4 MPa) avec de telles suspensions (concentration: 18%) a été démontrée.

- L'introduction en continu de bois frais en vue de rendre l'unité de liquéfaction entièrement continue a été testée. L'introduction en continu sous pression est possible avec un système de pompe à vis. La concentration du bois étant alors moyenne (12-14%). Une alimentation concentrée (25-50%) est possible, mais avec un système à vis de compression. Des raffinements supplémentaires seront cependant nécessaires pour que ce système alimente contre pression.

- Les mécanismes présents durant la liquéfaction ont été mis à jour: ils dépendent fortement du type de solvant utilisé. Le créosote, caractéristique de l'huile dérivée du bois comme un tout, laisse les mécanismes de pyro-

lyse avoir lieu, le bois étant converti dans son ensemble à 320°C, 4 min.. A ces mêmes températures, avec un polyol (l'éthylène glycol), les interactions solvant-substrat sont importantes, le polyol stabilise la cellulose du bois (empêchant sa carbonisation de même que sa conversion totale). Le résidu est une cellulose presque pure, à faible degré de polymérisation, 250-47, très réactive, s'hydrolysant complètement par voie enzymatique.

- Les rendements en huile obtenus par liquéfaction directe et intégrale varient de 50-80% et sont parmi les plus élevés jamais rapportés. Ces résultats vont dans la direction déjà montrée par Appel (2) où les rendements en huile sont plus élevés en présence de solvant organique qu'en présence d'eau. Le pourcentage en oxygène des huiles obtenues varie de 17 à 24%.

- Le développement d'une approche de fractionnement des constituants du bois a été démontrée en milieu organo-solvolytique: la cellulose est récupérée sous forme solide (à 100%) alors que la lignine et les hémicelluloses sont récupérées puis séparées de la phase liquide. Leur récupération est de 85% pour la lignine et de 56-60% pour les hémicelluloses.

- Les constituants du bois obtenus sont purs (très peu contaminés les uns avec les autres) ainsi que très peu dégradés étant ainsi propices à d'ultérieures valorisations, thermochimiques ou enzymatiques.

- Des essais d'hydrolyse enzymatique sur une cellulose obtenue de cette manière ont montré qu'elle était très réactive par rapport à la cellulose du bois initial s'hydrolysant complètement en sucres. Ainsi toute la cellulose du bois peut être valorisée en sucres. La fermentation subséquente de ces sucres peut donner de l'éthanol, un éventuel carburant d'addition.

Les principales <u>recommandations</u> peuvent se résumer ainsi:

- Ce projet a permis de minimiser l'utilisation de l'énergie de même que les dimensions des réacteurs grâce au développement de technologies conduisant à la préparation de suspensions concentrées, ce qui n'avait jamais été fait auparavant en milieu organo-solvolytique, un milieu propice aux hauts rendements en huile.

- Dans le but de continuer le développement de ce procédé continu en milieu organique, il sera nécessaire de développer la faisabilité d'une stratégie de recyclage de solvants: utilisation de solvants qui se séparent de l'huile dérivée du bois ou utilisation de l'huile dérivée du bois comme un tout, et de voir l'influence de ce paramètre sur l'opération (viscosité de la suspension) et le rendement des produits.

- L'opération continue du système est présentement possible avec une pompe à vis à pression introduisant le bois frais en continu. L'alimenteur à vis de compression ne permet pas l'opération continue de l'unité parce qu'il n'est pas capable d'introduire le bois frais contre la pression (0.5-3 MPa) dans l'autoclave développée par les solvants organiques normalement employés. Des développements technologiques sur cet alimenteur seront donc nécessaires. Cet alimenteur a l'avantage par rapport à la pompe à vis de garder la possibilité de préparer des suspensions concentrées.

- L'huile obtenue est fortement oxygénée et est généralement comparable à de l'huile no. 6. Pour obtenir des carburants liquides de plus haute valeur ajoutée (gasoline, diésel), des phases d'hydrocrakage et d'hydrogénation seront nécessaires. Cela constitue un projet de recherche en soi.

- L'approche de liquéfaction fractionnée en milieu organique développée dans ce travail, ouvre la porte à une gamme de co-produits (incluant des carburants liquides) à partir de chacun des constituants du bois. Choisir les co-produits les plus intéressants et aller de l'avant dans leur purification et applications ultérieures seront un objectif à atteindre au cours d'études qui s'effectueront au moment des nouvelles étapes de cette approche.

EXECUTIVE SUMMARY

The energy crisis of 1973 and 1979, developed an uncertainty about feedstocks and forced alternative energy strategies. The use of biomass as raw material for liquid fuels production was one of these strategies. Biomass has an advantage when compared to coal or petroleum being both renewable and accessible. Our approach has consisted in liquefying biomass to produce an oil, to be recognized as a prototype oil or proto-oil. The direct liquefaction approach, which involves contacting the biomass with solvents at high temperatures (320-350°C) was followed. Sections of this study cover important and new aspects of liquefaction as related to continuous process operation which are not well covered in the litterature. These aspects are:

- continuous introduction of wood flour (< 0.5 mm)
- pretreatment and pumpability of concentrated (20-30%) wood suspensions
- study of the fundamental process parameters using model solvents, creosote oil and ethylene glycol; yields of oil and structural desaggregation
- new directions towards a process of fractional liquefaction in organosolvolytic media allowing to establish a co-products strategy of which liquid fuels are a component.

The development on pumpability of concentrated wood suspensions or slurry was done with a mineral oil solvent. From weakly concentrated wood slurries (6-8%), highly concentrated wood slurries (20-30%) were prepared by progressive addition of fresh wood followed by the passage of the slurry through a special homogenizing valve forcing structural disaggregation via mechanical work. This structural disaggregation associated with partial solubilisation of the wood allows increased pumpability. Work on continuous feeding of fresh wood was done on systems conceived at Sherbrooke: a feeding system based on a compression screw and an alternate system using a pump.

More fundamental aspects of the process were covered with two model solvents: creosote oil and ethylene glycol. Complete mass balances on the process were obtained with the ethylene glycol. The chemical evolution of wood (either during pretreatment or during the reaction) was followed by thermal analysis and by viscosimetry leading to the measurements of the degree of polymerization of cellulose. The structural disaggregation was observed by optical and scanning electron microscopy. The liquid phase, which contains the solvent and the wood derived oil, was characterised by simple distillation, elemental analysis, viscosity, density and by sequential elution solvent chromatography (SESC). In the fractional liquefaction approach, the residual cellulose recovered was tested by enzymatic hydrolysis for its capability to form sugars, which after fermentation, can give ethanol. The recovered hemicelluloses were analyzed by size exclusion chromatography while the recovered lignin was caracterized by thermal analysis as well as elemental analysis.

The main conclusions of this project are related both to the basic process parameters and more fundamental aspects of the liquefaction itself. These conclusions are:

- A thermo-mechano-chemical technique was developed to pump concentrated wood suspensions (20-30% wt) in organo-solvolytic medium.

- Continuous operability of a pressurized (3.4 MPa) tubular reactor with these highly concentrated suspensions (18% wt) was demonstrated.

- Continuous introduction of fresh wood aimed at making a fully continuous liquefaction unit was tested. The continuous introduction under pressure is possible with the screw pump system, allowing the preparation of a medium consistency slurry (12-14%). Continuous introduction of a concentrated suspension (25-50%) (thus giving the possibility of processing concentrated wood slurries (20-30%)) is possible with a compression screw. This system though, will need supplementary refinements for feeding under pressure.

- The mechanisms of liquefaction were showed to depend strongly on the type of solvent used. Creosote, a characteristic solvent from the wood derived oil, allows the pyrolysis mechanisms to proceed, leading to complete conver-

sion of wood at 320°C and 4 min. residence time. At these same temperatures, the ethylene glycol (a polyol solvent) shows that the solvent-substrate interaction is important: it stabilizes wood cellulose retarding its carbonization and its conversion. The residue obtained is a pure cellulose with a low degree of polymerisation, 250 to as low as 47, very reactive, being completely hydrolyzable by enzymes.

- The oil yields obtained range from 50-80% thus being among the highest ever reported for liquefaction. These results go along with known information and demonstrate that oil yields are higher with organic solvents then with water. Oxygen percentage of the oil obtained ranges from 17 to 24%.

- Development of an approach of fractionation of the wood constituents was demonstrated in organo-solvolytic media: the cellulose is recovered at 100% yields, as a solid residue; the lignin and hemicelluloses are recovered and separated from the liquid phase. Their recovery is of 85% for lignin and 56-60% for hemicelluloses.

- The wood derived fractions obtained are pure (very weak contamination with one another) and weakly degraded, being adequate to further valorizations via thermo-chemical or enzymatic routes.

- Trials of enzymatic hydrolysis on cellulosic residue obtained by this approach showed that the cellulose was very reactive beeing completely hydrolyzable to sugars. It is known that the subsequent fermentation of these sugars can give ethanol, a potential fuel additive.

The principal recommandations can be summarized as follows:

1) This project permitted to minimize energy utilization and reactor volume because of the development of technologies leading to concentrated slurry preparation and increased pumpability in organo-solvolytic media, which are most suitable for high oil yields. To continue the development of this process in organo-solvolytic media, it would be necessary to show the feasibility of a strategy of solvent recycling: either solvents separable from wood derived oil or a cut from the wood derived oil itself. An assess-

ment of the influence of these solvents on the operation (rheology) and on the yields of the products is needed.

2) Continuous operation of the liquefaction unit is now possible with a pressure screw pump feeding fresh wood continuously. The compression screw feeder does not allow continuous operation of the unit because it is not able to introduce fresh wood against pressure (0.3-3 MPa) in the autoclave developed by the organic solvents normally used. Further technological developments of this feeder would then be necessary. This feeder has the advantage, compared to the screw pump, of being compatible with the preparation of concentrated wood suspensions.

3) The oil obtained via direct integral liquefaction is highly oxygenated. To obtain liquid hydrocarbon fuels (gasoline or diesel), hydrocracking and hydrogenation will be necessary.

4) The fractional liquefaction approach in organo-solvolytic media opens the possibility of a range of co-products (liquid fuels included) obtained from each of the constituents of wood. Continuation of this work is thus highly desirable for the production of basic and defined chemical feedstocks of interest in the energy, chemical and biochemical sectors.

INTRODUCTION

L'incertitude quant aux approvisionnements et les coûts pétroliers depuis 1973 ont provoqué la mise en place de stratégies énergétiques alternatives. L'obtention de carburants liquides à partir de la biomasse résiduaire ou excédentaire constitue une des alternatives. La biomasse est une forme d'énergie solaire stockée dont le principal avantage est d'être abondante, renouvelable et accessible, ce qui n'est pas le cas pour le charbon et le pétrole. On peut considérer la biomasse comme une forme de carbone partiellement réduite avec une valeur de R = 1,05 où R est défini comme le nombre de molécules d'oxygène nécessaires pour faire une combustion complète de la matière en H_2O et CO_2. Les carburants liquides destinés au transport ont des valeurs de R variant de 1,5 à 1,6 pour l'isooctane ou l'essence régulière et de 1,3 pour les diésels et les aromatiques. Ainsi, la valorisation de la biomasse en carburants liquides dépend de l'enlèvement de l'oxygène afin d'obtenir des produits avec des valeurs de R plus élevées. La valorisation de matériel riche en carbone et pauvre à la fois en oxygène et en hydrogène comme le charbon consiste à ajouter de l'hydrogène plutôt que d'enlever de l'oxygène, CHORNET (12).

Les routes suivies pour valoriser la biomasse en liquide désoxygéné sont de deux types, liquéfaction directe ou indirecte. Les deux routes sont inspirées de la technologie de liquéfaction du charbon. La liquéfaction directe consiste à faire réagir thermiquement, en présence d'un solvant, avec ou sans catalyseur, la biomasse. La liquéfaction indirecte est basée sur la production d'intermédiaires de réaction (CO_2 + H_2), lesquels sont ensuite catalytiquement traités pour produire un combustible

liquide (12). Les approches pyrolytiques ainsi que l'extraction supercritique, peuvent être considérées comme des variantes de la liquéfaction directe alors que la gazéification pour la production de gaz de synthèse est la route pour la liquéfaction indirecte.

Les travaux présentés dans cette étude font parti des approches de liquéfaction directe qui ont été mis de l'avant initialement par APPEL (2). Son idée a été de transposer la technologie de liquéfaction précédemment développée pour les charbons de faibles qualités ("CO-steam") pour le développement de la liquéfaction de substrats organiques tels les résidus municipaux, le bois, la cellulose (le papier journal) ainsi que le fumier. Des expériences par lot ont fourni des résultats très encouragenant permettant d'obtenir régulièrement 99% de conversion du matériel de départ, entre 40 et 60% de rendement en huile en présence de gaz de synthèse CO/H_2 (14-24 MPa) avec catalyseur homogène (Na_2CO_3) dans un mélange d'eau et de solvants organiques à point d'ébullition élevé (anthracène et crésols ...) (300-350°C, 1 hre). Ces solvants organiques,comme il l'a montré, permettent d'augmenter le rendement en huile par rapport à l'utilisation d'eau seule, probablement parce qu'ils empêchent les mécanismes de repolymérisation des intermédiaires de réaction de se produire. L'utilisation de solvants à point d'ébullition élevé (solvant FCC: "fluide catalytic cracking bottoms", p.é. entre 340 et 485°C) par YAN (38), sans gaz de synthèse ni catalyseur a permis d'obtenir les rendements en huile aussi élevés que (54 - 64%) (conversion totale, 99,5%). Le programme de liquéfaction de la Suède (4) est aussi inspiré de l'approche d'Appel.

Le solvant utilisé durant ces liquéfactions doit être soit recyclé, soit dérivé du procédé pour qu'une éventuelle opération en continu

soit acceptable. Yan a montré que ces solvants à points d'ébullition élevés peuvent être récupérés à 90-95% et sont identiques au solvant frais, les rendant acceptables pour une opération de recyclage. L'huile dérivée du bois, utilisée comme solvant, diminue les rendements en huile et a un point de ramollissement supérieur à 100°C après 6 recyclages, APPEL (2).

L'aspect technologique relié à ces procédés a été testé par la mise en place d'une unité de développement en continu (procédé PERC) conçu pour traiter 3 tonnes par jour de bois à 40% d'humidité, en Albany, Oregon (15), basé sur les travaux d'Appel. Une des principales difficultés rencontrées fut l'alimentation par pompage de suspensions concentrées de bois au réacteur sous pression. Tout au plus, l'alimentation continue se faisait avec des concentrations de 8%. Ainsi, le ratio solvant recyclé/solvant frais était très élevé (19:1) diminuant la capacité du réacteur en plus d'induire des coûts énergétiques élevés pour le chauffage du solvant, par rapport à celui du bois.

Le groupe de LBL (18) de l'Université de Berkeley a réussi par son approche de prétraitement acide du bois dans l'eau (préhydrolyse, 180°C, 45 min) suivi de travail mécanique dans un raffineur colloïdal à obtenir des suspensions concentrées, 20-30% en poids pompables en continu. Cette approche appliquée au procédé PERC a permis toutefois d'alimenter en continu au réacteur des suspensions de 20% en concentration.

L'approche d'EAGER (14) a permis d'opérer en continu un réacteur de type Auger (à vis sans fin) avec une suspension aqueuse de 28% en concentration (360°C, 15 à 32 MPa, Na_2CO_3). Le bois frais est amené de la

pression atmosphérique à la pression d'entrée du réacteur (5-20 MPa) par une vis de compression (de plus, un "bouchon" de bois permet à un gradien de pression (10 MPa) de s'établir). L'eau est alimentée séparément par une pompe haute pression.

YU (39), en appliquant les réactions solvolytiques à la liquéfaction a pu obtenir des conversions totales du bois sous des conditions opératoires plus "douces": 220-250°C, 30 min, 0,5 MPa, alcools + acide. D'autres travaux par lot en présence de catalyseur au Ni de Raney et d'eau (5) sous atmosphère de H_2 (10 MPa) avec du bois ainsi qu'en présence de solvants donneurs d'hydrogène (atmosphère d'hydrogène interne) (34) avec de la cellulose pure ont respectivement donné de bons rendements en huile: 46% et > 50%.

Les travaux du mémoire de maîtrise s'insèrent dans cette approche de liquéfaction directe. La liquéfaction se fera sur un bois dur, le Populus Deltoïdes (peuplier) en présence de solvants organiques modèles, c'est-à-dire, de solvants soit dérivables du procédé comme un tout (solvant créosote) ou encore dérivables d'un des polymères contenus dans le bois, sous atmosphère réductrice d'hydrogène. De plus, l'unité de liquéfaction semi-continue telle que mise en place à l'Université, permet de s'attaquer au problème de pompabilité de suspension concentrée grâce à un prétraitement thermo-mécano-chimique et permettra d'en faire un des points de l'étude. L'aspect de liquéfaction fractionnée a aussi été abordé en dernier lieu. Ce type de liquéfaction vise à séparer chacun des trois composants de la biomasse lesquels sont ensuite valorisés selon leur nature chimique propre soit en carburant ou en produits chimiques. De cette manière, l'ajout de produits chimiques à plus haute valeur ajoutée permet d'améliorer la viabi-

lité économique de la liquéfaction (orientée vers la seule voie de carburant) pourvu qu'il y ait un marché pour ces co-produits (12).

Sur cet aspect, le travail de maîtrise a été axé surtout sur la séparation des différents constituants du bois et moins sur leur valorisation respective. Des exemples de liquéfaction fractionnée peuvent être tirés des procédés de pâtes à papier avec solvant organique (alcool) et eau (21) où une pâte cellulosique est produite en même temps qu'une récupération partielle de la lignine et des hémicelluloses est réalisable. Le procédé Purdue (26) quant à lui, sépare les constituants du bois, vise la conversion des carbohydrates en alcool ainsi que la récupération de la lignine.

Une description succincte du substrat employé, c'est-à-dire le bois, au cours de cette étude sera le dernier point de cette introduction. Le bois est du matériel vivant classé par la biologie des plantes. Il est composé de cellules vivantes et mortes. Un bref aperçu de sa structure et de sa composition chimique sera donné. Il est possible toutefois de se référer à des livres bien établis pour des descriptions plus poussées (17), (32).

Le bois est composé de trois constituants majeurs, la cellulose, les hémicelluloses et la lignine. Ils sont regroupés autour d'une entité fondamentale, la cellule ou la fibre de bois.

La longueur et le diamètre des fibres varient selon qu'il s'agit de bois mou ou résineux (2-4 mm et 20-40 µm appelées Trachéides) ou qu'il s'agit de bois dur (peuplier par exemple) (1,1 - 1,2 mm et 14-40 µm, formes

variées). Le transport de l'eau se fait par le lumen des trachéides (bois mou) ou par des vaisseaux, larges cavités (bois dur). Le transport axial de liquide entre cellules se fait à l'aide de trous appelés pits, la circulation radiale étant de 50 à 200 fois plus lente que dans le sens de la fibre. Chaque fibre est constituée de parois primaires et secondaires (S_1, S_2, S_3) entourées de lignine (middle lamellae) qui tient les fibres ensembles.

La rigidité de la fibre vient de l'orientation des fibrilles qui composent cette fibre: parois primaires et secondaires S_1, orientation transversale, alors que l'orientation des fibrilles qui composent la paroi secondaire adjacente S_2 sont à peu près orientés dans le sens de la fibre. Les fibrilles sont eux-mêmes composés de microfibrilles de diamètre de 100 à 200 Å ces derniers étant eux-mêmes composés de fibrilles élémentaires de 30 à 40 Å de diamètre.

Chimiquement chacun des constituants du bois peut se définir comme suit:

- Cellulose: polymère linéaire hautement cristallin composé d'unités d'anhydroglucose liées par un oxygène β-1,4 glycosidique. Son degré de polymérisation varie entre 1 500 et 10 000 selon qu'il s'agisse d'une cellulose nature ou regénérée. La présence de deux groupes OH secondaires et d'un groupe OH primaire par monomère explique en bonne partie son comportement chimique et physique. Elle constitue entre 40 et 50% du bois.

- Hémicellulose: polymère moins ordonné que la cellulose composé d'unités monomériques de sucre tel mannose, galactose, xylose et arabinose, glucose, ainsi que de sucres acides. Le xylose est le monomère prédominant pour les bois durs (tel le peuplier). Son degré de polymérisation varie entre 200 et 300. Elle constitue entre 20 et 35% du bois.

- Lignine: polymère tridimensionnel branché. Il est composé d'unités aromatiques, soit des unités de phényl-propane plus ou moins substituées avec des groupes méthoxy (OMe) et hydroxy (OH). Elle constitue le bois entre 15 et 35%.

- Constituants secondaires: substances extractibles à l'eau (chaude ou froide) ou en présence de solvants organiques. Composent le bois entre 1 et 5% pour les bois courants au Canada.

La lignine se retrouve en grande proportion par rapport aux autres constituants entre les fibres et diminue vers les couches internes de la fibre. La cellulose est le composant majeur (≈ 50%) des parois internes de la fibre (S_2- S_3). La lignine et les hémicelluloses constituent une sorte de matrice occupant les espaces entre les microfibrilles, (dit simplement). Il est généralement admis que la lignine est liée aux hémicelulloses par des liens éthers et que les hémicelluloses ne sont pas liées à la cellulose par des liens covalents quoique associées fortement par des ponts hydrogènes à cette denière.

CHAPITRE 1

DESCRIPTION PHYSIQUE DU MONTAGE EXPÉRIMENTAL

Introduction

Le système de liquéfaction a une capacité de traiter de 1 à 4 kg/hre de bois sec. Son opération est en semi-continu: l'introduction du matériel se fait par lot alors que la sortie du matériel se fait en continu.

Le bois y est traité en deux étapes: une étape de prétraitement et une étape de réaction. Pour visualiser dans son ensemble le système, on peut se référer à la Figure 1; voir le diagramme d'écoulement schématique de l'unité de liquéfaction.

Cette division de l'unité en deux sections a permis le développement de technologies et de connaissances reliées:

- Au prétraitement:
  - vannes d'homogénéisation
  - alimentation en continu de "farine" de bois frais
  - agitation et consistance de suspension
  - transfert de suspension concentrée (pompabilité)
- À la section réaction:
  - opérabilité d'un réacteur tubulaire triphasé
  - volume de réacteur réduit.

Voyons plus en détail l'écoulement de l'énergie et de la matière à travers les différents sous-systèmes de l'unité. Pour référence, on peut consulter la Figure 2; voir le diagramme d'écoulement détaillé de l'unité de liquéfaction.

1.1 Diagramme d'écoulement détaillé

1.1.1 Charge/recirculation

1.1.1.1 Charge

Le bois sous forme de "farine" est mis en contact avec un solvant. Une suspension de 8 l est typiquement préparée puis introduite dans le réservoir de prétraitement (capacité: 12 l), le préchauffeur. Ce dernier est fermé, testé pour son étanchéité gazeuse (avec N_2), puis mis sous atmosphère d'azote (0,1 à 0,3 MPa). Le bois est introduit en lot, en ce sens que le système doit être arrêté pour qu'une nouvelle suspension puisse y être introduite. Rappelons que la "farine" de bois est obtenue après que des copeaux secs, sans écorce, aient passé dans une série de deux moulins dont le dernier est muni d'une grille donnant des particules de bois (en farine) inférieures à 0,5 mm.

1.1.1.2 Boucle de recirculation

La suspension est recirculée au préchauffeur par pompage dans une boucle de tuyauterie en circuit fermé. La recirculation est nécessaire pour faire le travail mécanique sur les particules de bois en suspension. Cela se fait suite à leur passage au travers de la vanne d'homogénéisation. La vitesse linéaire de la suspension durant la recirculation est de 50 à 100 cm/sec, généralement 100 cm/sec (débit: 1,13 l/min).

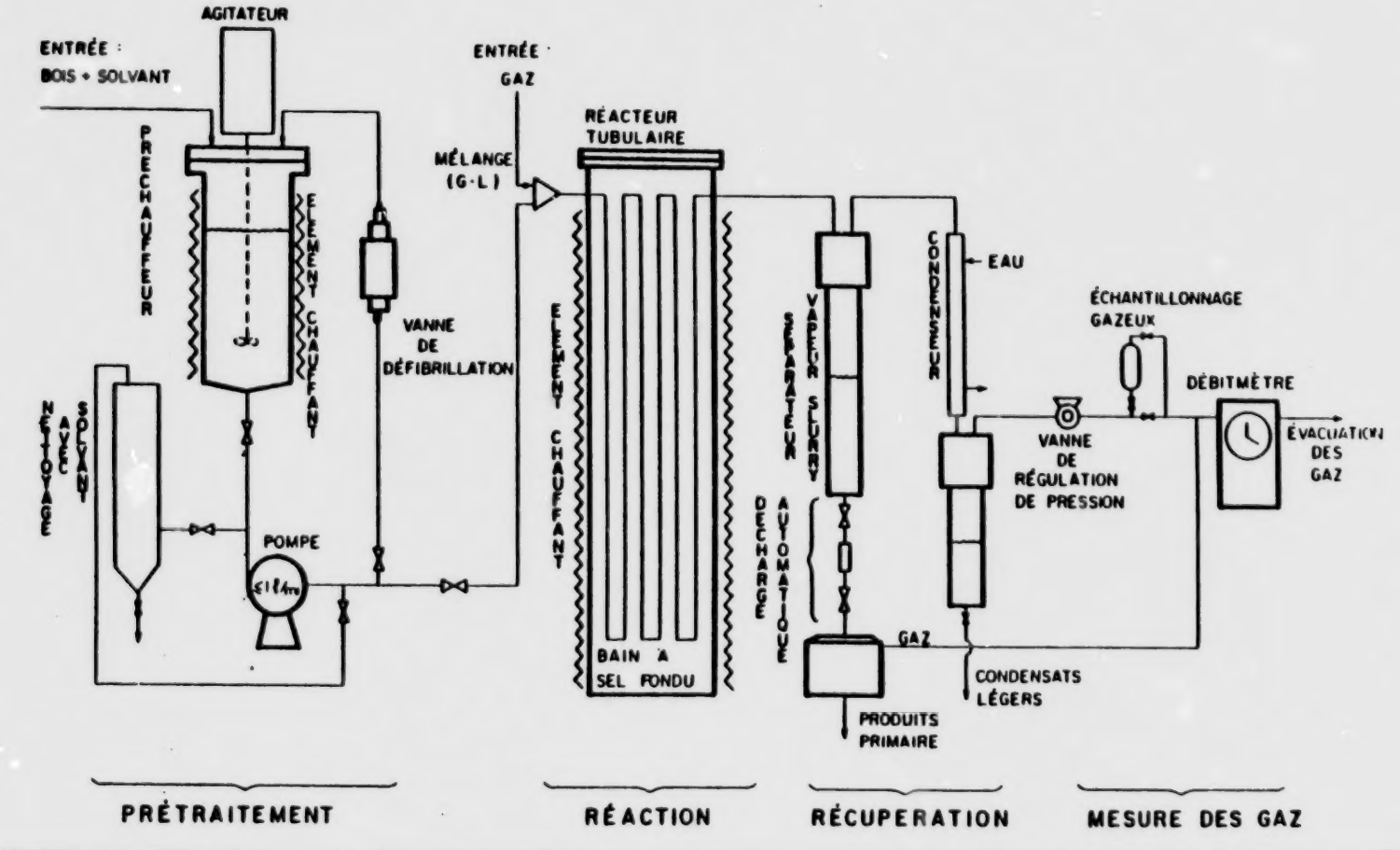


Figure 1. Diagramme d'écoulement schématique de l'unité de liquéfaction

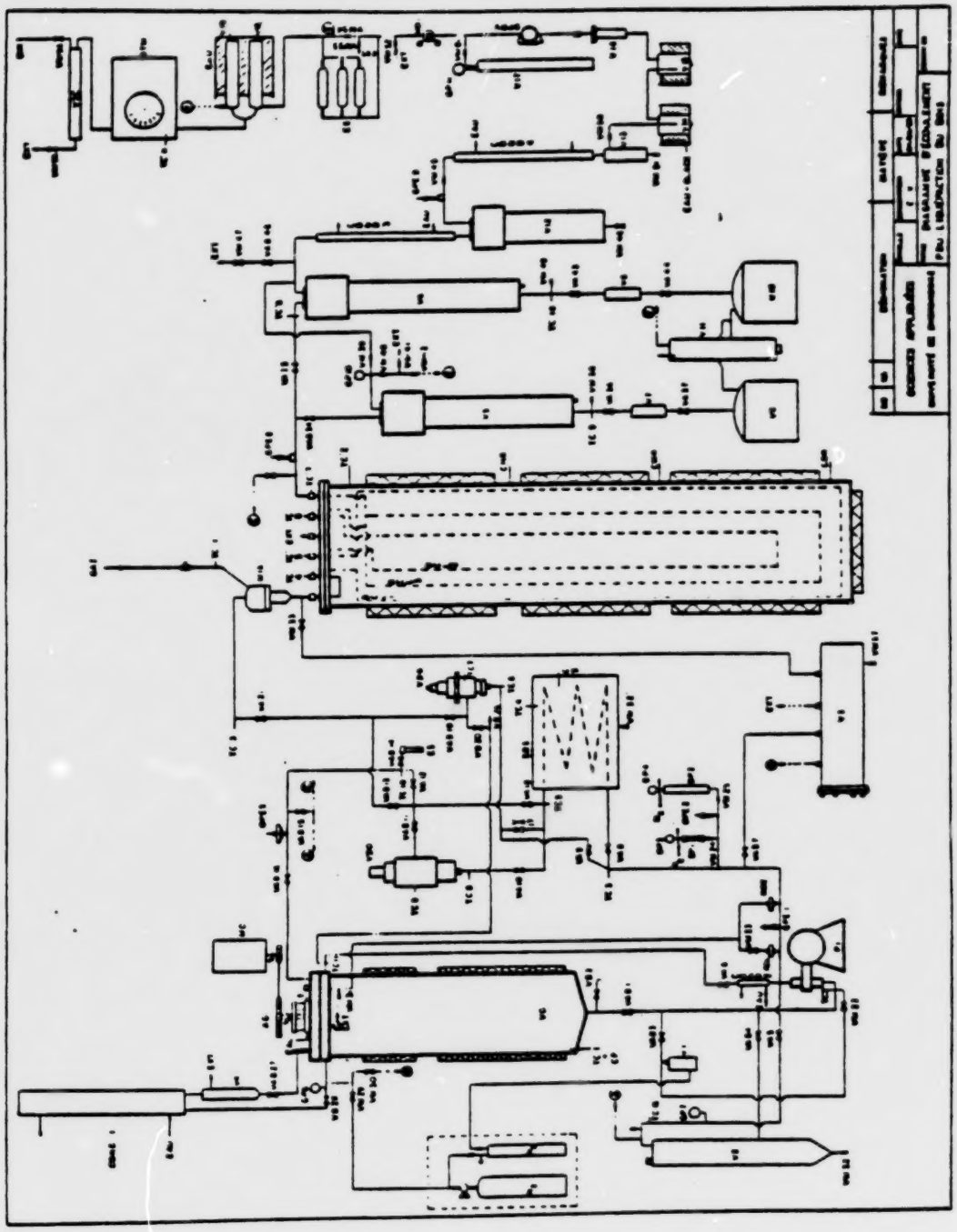


Figure 2. Diagramme d'écoulement détaillé de l'unité de liquéfaction

i) Pompage

Une pompe à haute pression (52 MPa maximum, capacité 1,4 l/min) à déplacement positif sert à pomper le matériel à travers les lignes et la vanne d'homogénéisation. La pompe sert à fournir l'énergie nécessaire pour créer les énormes gradients de pression (15-34 MPa) que subit l'écoulement de la suspension au travers de la vanne. Toute la partie de la tuyauterie, après la pompe et en amont de la vanne, est conçue de matériel résistant à haute pression. Dans cette section se trouvent aussi toutes les sécurités reliées au pompage à haute pression tels les disques de rupture ainsi qu'une sécurité reliée à une jauge électronique de pression permettant l'arrêt de la pompe.

Le démarrage du pompage constitue une étape importante. Toutes les lignes entre le préchauffeur et la pompe sont remplies de solvant de nettoyage pour assurer un déplacement régulier de la descente du matériel vers la pompe. L'envoi préalable d'une pression d'azote à rebours au préchauffeur permet d'éliminer tout matériel de sédimentation dont la concentration aurait pour effet de bloquer la pompe et les lignes. Une légère pression d'azote facilite l'acheminement du matériel vers la pompe. On augmente la vitesse d'agitation (meilleure homogénéisation de la suspension) ainsi que le débit de pompage (plus grande vitesse du matériel). Pour les suspensions de concentration plus élevée ou de matériel nouveau dont la pompabilité nous est inconnue, nous utilisons une ligne de déviation ("by-pass") à la boucle de recirculation standard permettant de tester cette pompabilité avant de l'acheminer au système plus élaboré de recirculation. Le système de pompage/recirculation est bien au point et permet

d'opérer de façon routinière avec des concentrations de 14 et 16% en poids.

ii) Vannes d'homogénéisation

Elle est la raison même de la mise sur pied de la boucle de recirculation: acheminer la suspension à la vanne d'homogénéisation. Elle sert à induire le travail mécanique nécessaire à la défibration/défibrillation des particules de bois causant ainsi un changement de consistance de suspension favorisant une meilleure pompabilité. De plus, elle permet une meilleure pénétration du solvant dans les particules de bois. La pression couramment employée varie entre 15 et 34 MPa en moyenne.

Il y a deux vannes d'homogénéisation sur le système, ce qui permet de ne pas arrêter l'opération si jamais il y a un problème avec une vanne. Des "dampers" ou accumulateurs de liquide permettent une meilleure stabilité de pression de la suspension en amont de la vanne stabilisant les coups de pompe, c'est-à-dire, les mouvements du piston de la pompe. Comme on le verra dans la section des résultats, il faut de 4 à 6 "passes" dans la vanne, c'est-à-dire de 4 à 6 volumes réactionnels équivalents pour que l'homogénéisation soit complétée.

iii) Surchauffeur et isolation/chauffage

Ce système sert à compenser pour les pertes thermiques encourues par la suspension lorsqu'elle est recirculée à l'extérieur du préchauffeur dans la boucle de recirculation. Cette compensation thermique permet d'amener la température de la suspension à l'entrée des vannes d'homogénéisa-

tion identique à la température de la suspension dans le préchauffeur (température de consigne).

iv) Échantillonneur automatique

Des échantillons de suspensions sont pris au niveau de la boucle de recirculation profitant du fait qu'une partie de la suspension est continuellement recirculée à cet endroit. Typiquement des échantillons de 150 à 200 ml y sont pris.

1.1.1.3 Prises de données: pression et température

Les prises de température se font à l'aide de thermocouples. Les points importants de température sont les suivants:

- préchauffeur
- sortie surchauffeur
- entrée de la vanne d'homogénéisation
- sortie de la vanne d'homogénéisation.

Les prises de pression se font à l'aide de jauges électroniques et de jauges type bourdon. Les points importants de pression sont les suivants:

- préchauffeur
- section haute pression entre la sortie de la pompe et l'entrée de la vanne d'homogénéisation.

1.1.1.4 Nettoyage

C'est une partie non-négligeable de l'opération du système. Cela permet la récupération de tout le matériel qui a été introduit au système et ainsi de faire un bon bilan de masse. Le nettoyage du préchauffeur et de la tuyauterie se fait par pompage de solvant propre. De plus, le nettoyage de la tuyauterie entre chaque expérience évite la sédimentation de particules d'expériences passées qui viendraient colmater les tuyaux lors du démarrage du pompage causant un arrêt des opérations et une attente de plusieurs jours nécessaire à la remise en marche du système. Avantage non négligeable ce petit nettoyage...

1.1.2 Section réaction

Une fois le prétraitement et le préchauffage de la suspension réalisés, celle-ci est prête à entrer dans la phase de réaction proprement dite.

1.1.2.1 Mélange gaz/suspension avant réaction

La suspension est pompée dans un mélangeur triphasé en tête de réacteur où elle est intimement mise en contact avec des gaz, le plus souvent H_2 et N_2. Des ratios typiques gaz/suspension sous des conditions standards (TPN) vont de 2 à 24. Dans ce système, l'entrée des gaz se fait sous pression (3,4 à 7 MPa) en continu, et leur sortie à pression atmosphérique se fait aussi en continu.

1.1.2.2 Réacteur tubulaire

La tubulure du réacteur fait 82 m de long avec un volume de 2.4 l. Le temps de résidence y est contrôlé par le débit de la pompe et le débit des gaz. Expérimentalement, on mesure le temps de résidence, lors du premier passage de la suspension en notant l'élévation de température des thermocouples correspondant au passage progressif de la suspension à travers le réacteur. La vitesse linéaire de la suspension varie entre 20 et 30 cm/sec.

1.1.2.3 Prises de données: pression et température

i) Température

La tubulure du réacteur est divisée en trois sections (boucles) où l'on peut prendre la température de la suspension. La sortie de la troisième bande, constitue aussi la sortie du réacteur.

ii) Pression

Les prises de pression se font par jauge bourdon et jauge électronique. La prise de pression d'intérêt se fait à la sortie du réacteur nous indiquant, aux pertes de charge près, la pression dans le réacteur.

1.1.3 Récupération suspension/gaz

Les produits sortent en continu du réacteur tubulaire. Ils se présentent sous deux types principaux: gaz et suspension.

1.1.3.1 Suspension

La suspension qui sort du réacteur est récupérée dans deux réservoirs différents. Le réservoir "décharge principale" (capacité 3l) reçoit les produits qui ont atteint l'équilibre thermique dans le réacteur et le réservoir "décharge auxiliaire" (capacité = 2l) ceux qui n'ont pas atteint l'équilibre thermique. Un réservoir supplémentaire est prévu pour recueillir les vapeurs de "légers" s'il y en avait. À partir des décharges principales et auxiliaires la suspension est dépressurisé en continu à pression atmosphérique grâce à un système de décharge automatique.

Les gaz, quant à eux, avant d'être évacués à leur tour en continu, sont purifiés en passant par des condenseurs eau/glace (deux) et par une cellule de charbon activé.

1.1.3.2 Gaz

i) Sortie en continu des gaz

Comme les gaz sont sous pression dans le système (3.4 à 8 MPa), leur sortie nécessite qu'ils soient dépressurisés en continu. Le système est constitué essentiellement d'une vanne de retenu arrière de pression, d'un réservoir d'amortissement et d'une microvanne de régulation de débit. Ainsi, le débit des gaz est finement régulé avant d'arriver au compteur à

gaz sec (capacité 10 l/min), où on mesure le volume total des gaz qui sortent du système dans le but éventuel de faire un bilan volumique sur les gaz qui sont introduits ou produits par le système. De plus des trappes à eau et à CO_2 ainsi que trois bonbonnes d'échantillonnage gazeux sont aussi installées sur ce système.

1.2 Innovations apportées au système

1.2.1 Méthodologie de pompage de suspensions concentrées

1.2.1.1 Introduction

Il peut sembler banal de parler de pompage; après tout, il suffit d'appuyer sur le bouton marche et ça va pomper! Cette vision simpliste se rapproche de la vérité quand on ne veut que pomper un liquide. Mais, quand on ajoute un solide à ce liquide, que ce solide est de la biomasse, que la concentration de ce solide en suspension détermine à la fois la capacité de l'installation ($kg \times m^{-3} \times hr^{-1}$), et la limite physique de pompabilité du système, que des méthodes et sections de procédé entières ont été consacrées au prétraitement de la biomasse en vue d'améliorer cette pompabilité, on comprend mieux les efforts qui sont consacrés à l'innovation technologique dans ce domaine (18).

Le laboratoire Chornet/Overend de l'Université de Sherbrooke a conçu son unité de liquéfaction pour solutionner le problème de pompabilité de suspension concentrée. Des suspensions concentrées (20-32%) de farine de bois sont pompées grâce à un prétraitement thermo-mécano-chimique en milieu organique non-aqueux.

La farine de bois (dimension typique < 0,5 mm), est chauffée au préchauffeur en présence de solvant organique (180 - 240°C). La suspen-

sion, une fois chauffée, est passée au travers de la vanne d'homogénéisation où elle est "travaillée" mécaniquement. La suspension qui en résulte est une pâte très homogène qui peut être pompée jusqu'à 30% en poids. Ceci constitue une amélioration majeure de pompabilité quand on sait que de la farine de bois en suspension dans l'eau ne peut être pompée au-delà de 8% (15). Même avec un solvant qui gonfle peu le bois, le procédé de démonstration PERC, Oregon, a opéré à peine à 20% en concentration, tout en ayant eu des difficultés. Le groupe de LBL opère, quant à lui, à 30% en poids grâce à un prétraitement thermo-mécano-chimique acide. Voyons quelle fut la méthodologie employée par le groupe de Sherbrooke pour réussir à préparer ces pâtes concentrées.

1.2.1.2 Méthodologie de préparation de pâtes concentrées

- Mise en contact du solvant et de la farine de bois formant une suspension initiale d'environ 8%, dans le préchauffeur. Montée en température jusqu'à 180 - 240°C.

À ce moment, environ 40% du bois est solubilisé, ce 40% étant constitué principalement d'hémicelluloses et de lignine. Les particules de bois sont alors plus friables parce qu'une partie du bois est solubilisée et aussi parce que sont atteintes les différentes températures de transition vitreuse des constituants du bois (20).

- Travail mécanique par passage répété de la suspension à travers la vanne d'homogénéisation.

À ce moment, une pâte plus pompable aux particules plus fines et plus homogènes est produite. Cette pâte a moins tendance à obstruer la tuyauterie.

- Enrichissement progressif (augmentation de la concentration) avec du bois frais.

- Travail mécanique sur la suspension enrichie pour homogénéiser le bois frais qui vient d'être introduit. Puis, enrichissement et travail mécanique se succèdent jusqu'à ce que les limites de pompabilité soient atteintes.

De cette façon, on a pu préparer une suspension pompable jusqu'à 32% en poids. La Figure 3 résume les essais faits de cette manière.

1.2.2 Vannes d'homogénéisation

Ce type de vanne est bien connu pour l'homogénéisation du lait principalement, mais aussi pour beaucoup d'autres procédés (28). Des vannes d'homogénéisation spécialement conçues dans nos ateliers sont utilisées pour faire du travail mécanique sur les particules de bois, ces dernières étant dégradées en particules plus petites et plus uniformes, d'où le terme d'homogénéisation.

- Principe de fonctionnement

La suspension est dirigée à travers des restrictions réduites, créant des gradients de pression élevés entre l'entrée et la sortie de la

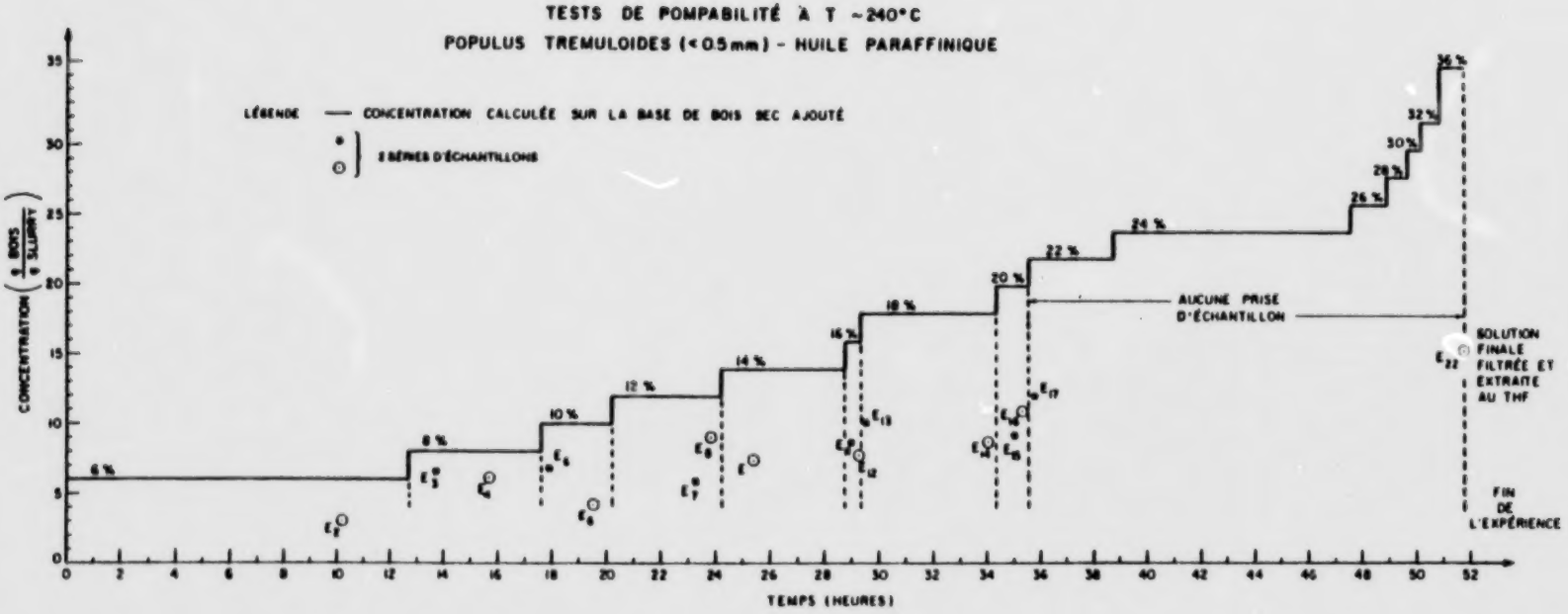


Figure 3. Test de pompabilité

restriction. Pour des opérations en continu, des restrictions à ouverture fixe sont à déconseiller, spécialement pour des particules de bois, ces dernières pouvant boucher la restriction assez facilement. Pour cette raison, les vannes d'homogénéisation sont mieux adaptées à l'opération en continu, parce qu'elles présentent des orifices (ou restrictions) variables.

- Mécanismes d'homogénéisation

Pour expliquer la dégradation des particules en plus petites unités, on peut penser aux mécanismes suivants:

- Cisaillement et écrasement des particules sur les surfaces et éventuellement entre elles.
- Projection et impact des particules à la sortie de la vanne.
- Vibration ultrarapide du pointeau due à la coalescence de bulles de solvant. Ceci crée un régime ultrasonique.
- Vaporisation "flash" interne (explosion interne) des particules de bois.

Les trois premiers mécanismes sont tirés, par analogie, des mécanismes d'homogénéisation du lait tandis que le dernier s'explique par la thermodynamique des liquides. Aucune étude n'a encore été entreprise pour élucider quels seraient le ou les mécanismes prédominants.

1.2.2.1 Vanne d'homogénéisation I

Elle constitue en fait la deuxième génération de vannes conçues dans les laboratoires de l'Université, mais elle porte le numéro 1 parce que c'est la première à avoir été employée en permanence avec succès sur le

système de liquéfaction. Ses éléments constitutifs principaux sont les suivants: un pointeau conique, un site, un ressort; voir figure 4.

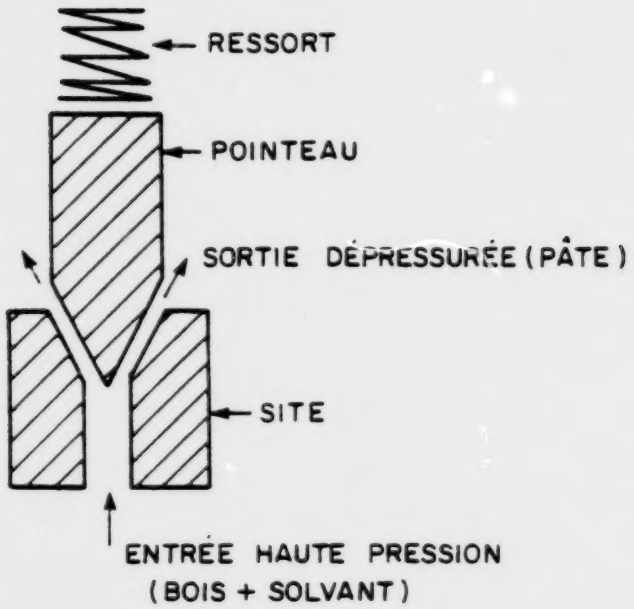


Figure 4. Éléments constitutifs, vanne d'homogénéisation I

Avec de telles vannes, la pression d'homogénéisation varie quelque peu avec les coups de pompe. Par exemple, pour une pression d'homogénéisation autour de 27,6 MPa l'écart type se situe autour de 6,2 MPa. Pour une pression de 14 MPa, l'écart type se situe autour de 3,4 MPa. On peut visualiser les profils de pression d'homogénéisation durant l'expérience en se référant aux figures 5 et 6.

Ces variations de pression correspondent au débit d'opération standard (1,1 l/min) de la pompe haute pression. Pour des débits plus faibles, la stabilité de pression s'améliore beaucoup.

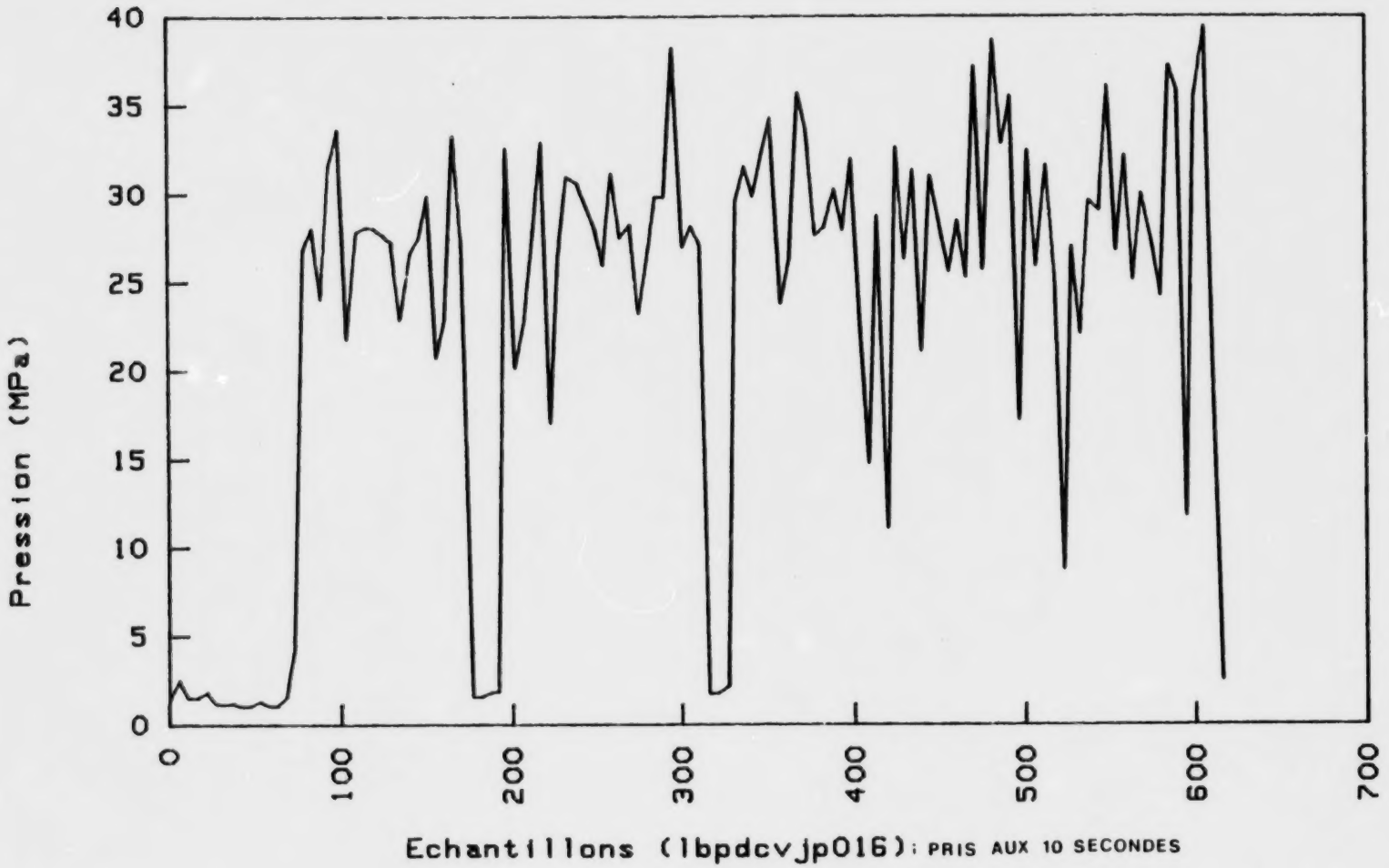


Figure 5 . PROFIL DE PRESSION D'HOMOGENEISATION, VANNE I (27.6 MPa)

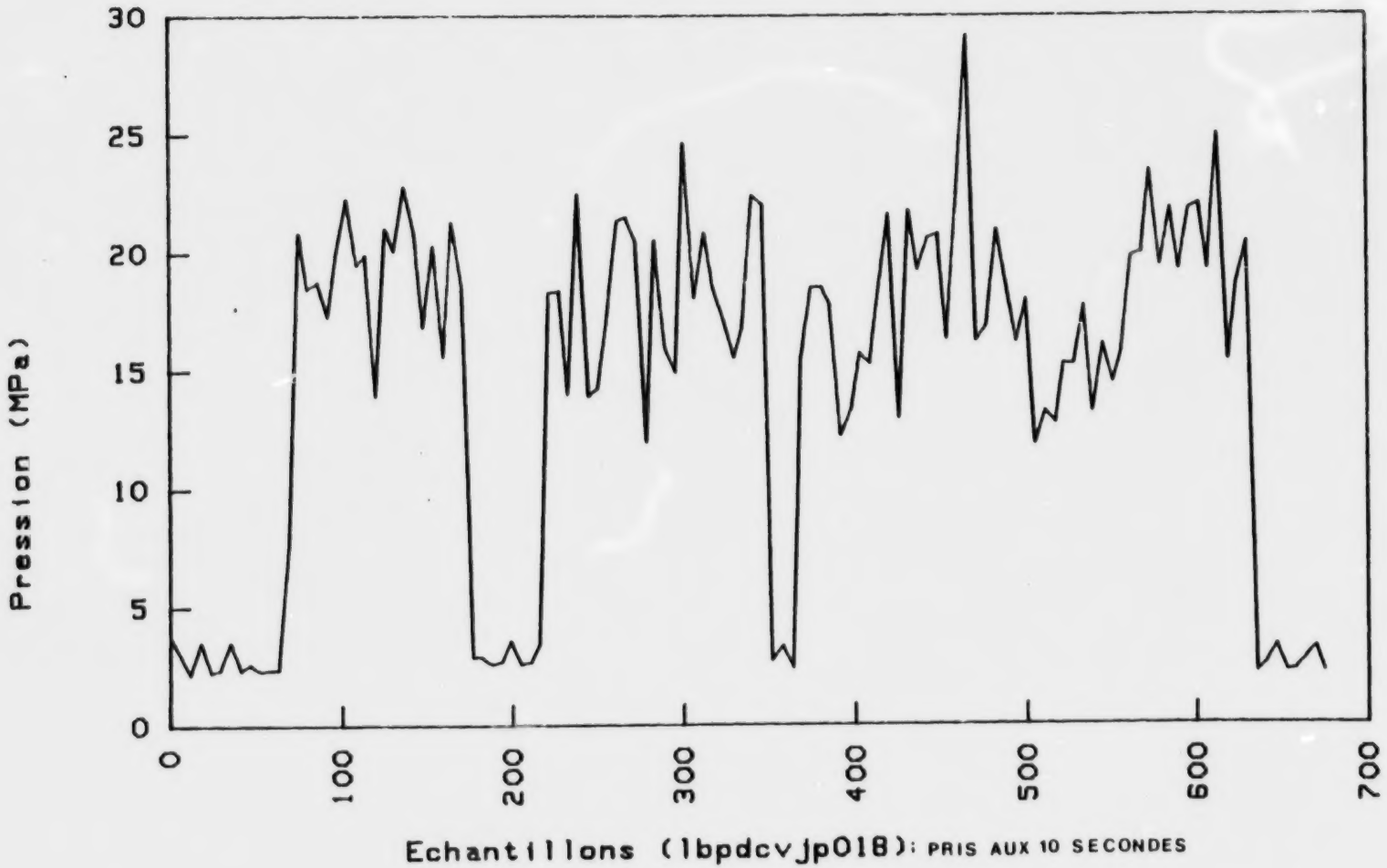


Figure 6 . PROFIL DE PRESSION D'HOMOGENEISATION, VANNE I (14 MPa)

1.2.2.2 Vanne d'homogénéisation II

Ce type de vanne montre une innovation intéressante par rapport à la précédente, l'écoulement de la suspension étant inversé par rapport au pointeau; voir figure 7.

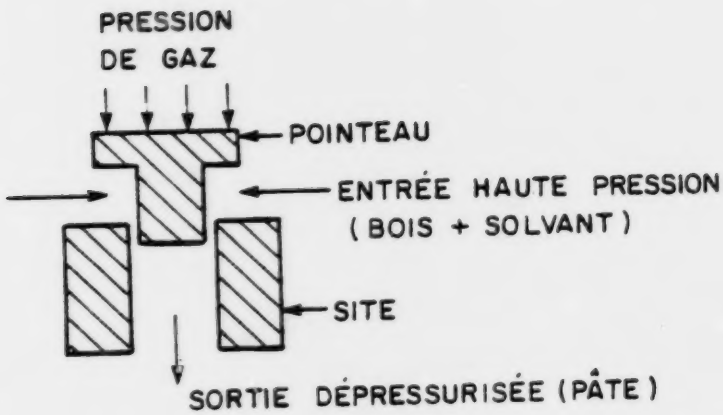


Figure 7. Éléments constitutifs de la vanne d'homogénéisation II

À cause de cette configuration originale, on obtient une stabilité de pression grandement accrue: écart type de 0,7 à 1,4 MPa pour un niveau de 31,0 MPa, voir figure 8: Profil de précision d'homogénéisation Vanne II (31,0 MPa). De cette façon, on peut opérer à plus haute pression sur le même système. De plus, les écarts de pression étant réduits, on peut s'attendre à une meilleure efficacité d'homogénéisation.

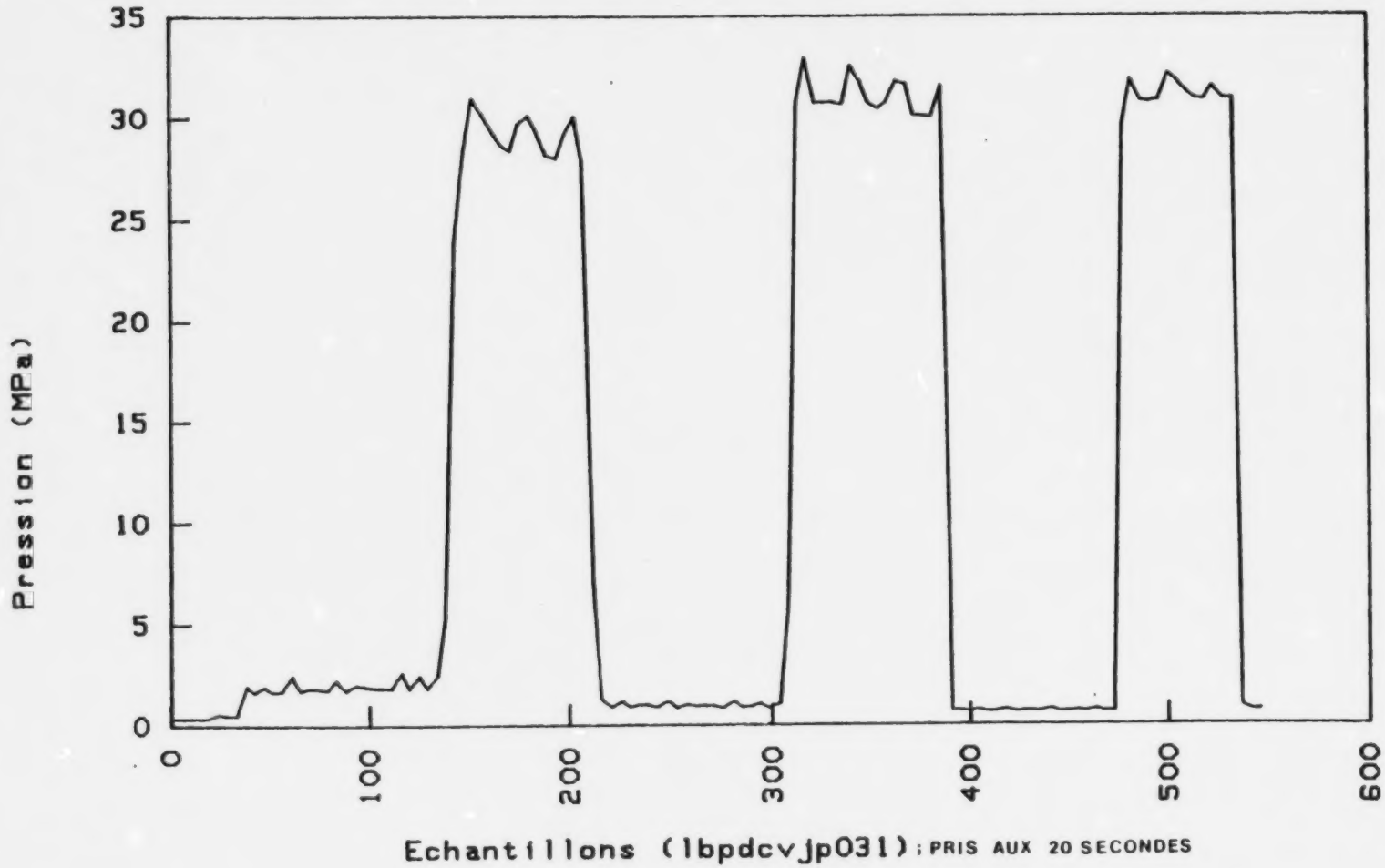


Figure 8 . PROFIL DE PRESSION D'HOMOGENEISATION, VANNE II (31.0 MPa)

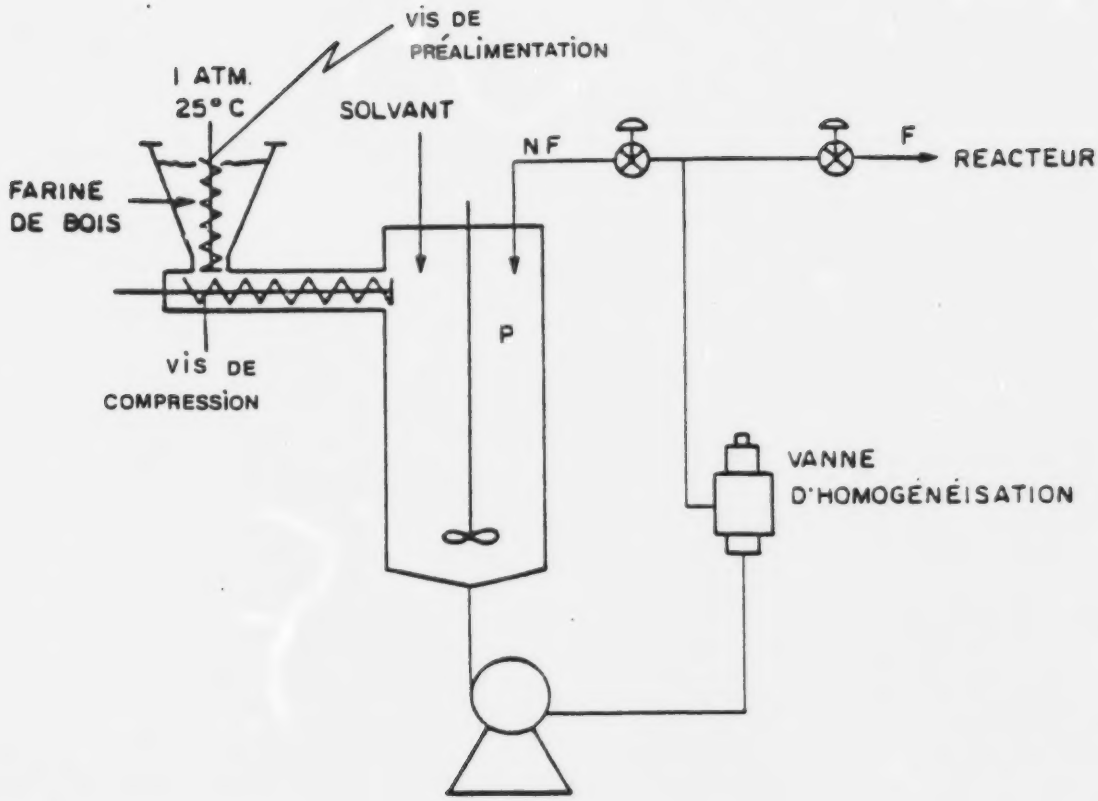
1.2.3 Alimentation en continu

Introduction

Jusqu'ici, seulement la section sortie des produits est opérée en continu. Le but visé en développant un alimenteur en continu est de rendre tout le système continu. L'alimenteur doit être capable d'introduire une "farine" de bois (humectée de solvant ou non) contre une pression pouvant être variée de 0,1 à 3,44 MPa. Le solvant peut être, quant à lui, facilement introduit avec une pompe à pression par exemple.

1.2.3.1 Alimenteur à vis

Différents tests ont été réalisés sur un alimenteur à vis conçu ici même dans les laboratoires du groupe de recherche. Il se compose de deux vis: une vis de compression et une de préalimentation. La vis de compression et sa chambre cylindrique forment le coeur du système. Le bois y est compressé (de 2 à 5 fois environ). Sa vitesse est fixe: ≈ 1 tour/sec. La compression y est réalisée en diminuant le volume de chaque pas (axe central grossissant vers son extrémité). La vis de préalimentation quant à elle sert à pousser le bois de façon uniforme dans la vis de compression. Sa vitesse est variable (supérieure à 1 tour/sec.). Pour plus de détails sur le système voir la figure 9.



ALIMENTATION EN CONTINU

Figure 9. Schéma de l'alimenteur à vis

i) Opération et essais

- Mode continu des deux vis

- Matériel: bois sec (Populus Deltoïdes) en farine inférieure à 0,5 mm.
- Capacité: de 0,5 à 2,0 kg/hre de bois.
- Conclusions: pour de faibles débits de la vis de préalimentation, la vis de compression est non pleine et ne compresse pas. Pour de forts débits, la vis de compression est pleine et est très sensible au blocage. D'où la nécessité d'ajouter un "lubrifiant".
- Bois (farine) imprégénée de liquide (éthylène Glycol): concentration de 20 à 50% de bois.
- Conclusions: l'alimentation continue sous très faible pression de N_2 (34,5 kPa) se fait uniquement pour de forts débits, étant incapable de rejoindre la gamme de débits faibles ou moyens, d'où l'importance d'opérer les vis en mode semi-continu.
- Le blocage est encore possible, mais est beaucoup moins fréquent.

- Mode semi-continu

- Matériel: farine de bois imprégnée de solvant (éthylène glycol) 20 à 50% de bois.
- Opération continue de la vis de préalimentation et semi-continue de la vis de compression (temps d'arrêt de la vis ajustable).
- Conclusions: en état de régime, le système fournit les mêmes débits que l'unité de liquéfaction (1 à 4 kg/hre bois) en maintenant une pression de 34,5 KPa d'azote.

ii) Conclusions

- La texture du bois (en farine) est importante. Un bois humecté diminue de beaucoup la tendance au blocage par rapport à un bois sec; l'alimentation se faisant dans la zone entre 20 et 50% en concentration de bois.
- Le taux d'emplissage de la vis de compression est important. Elle doit être régulière pour permettre un maximum de surface de bois dans la vis de compression afin de maintenir la pression. Elle ne doit pas être trop grande, car elle provoque des blocages dans la vis de compression. D'autre part, une descente de matériel trop faible n'engendre aucune pression interne dans la vis de compression.
- Il est possible d'introduire du bois en continu grâce à l'opération séquentielle de la vis de compression avec le même débit que l'unité de liquéfaction (1 à 4 kg/hre). Toutefois, la pression qu'il peut tenir est très faible (= 35 kPa N_2).

Aucune pompe n'est utilisée, car on ne pourrait plus opérer le système avec des suspensions concentrées: on aurait tôt fait d'atteindre la limite de pompabilité de 8% de farine de bois! Pour réussir à alimenter sous pression (0,1 à 3,5 MPa), l'alimenteur à vis devra être amélioré au niveau de la force qui retient la pression c'est-à-dire celle qui pousse le bois sur la surface du cylindre. Pour se faire, on pourra:

- Augmenter la longueur de la vis (augmentation de la résistance globale pouvant retenir la pression).
- Déterminer l'influence de la vitesse de la vis de compression sur la compaction du bois sur le cylindre.

- Augmenter le facteur de compression de la vis, mais en même temps trouver des moyens pour désengager le matériel plus compressé (chauffage, désengagement mécanique).

1.2.3.2 Autres systèmes

- Essais pompe "Seepex"

Ce type de pompe permet d'acheminer en continu au préchauffeur des suspensions eau/bois de l'ordre de 12%. Ainsi, le système peut être opéré en continu et faire de la "production". Si des solvants organiques (tel l'éthylène glycol) au lieu de l'eau avaient été utilisés, on aurait atteint sensiblement les mêmes limites de pompabilité de 12%. De plus, la pompe testée est garantie pour tenir une pression de retour de 3,5 MPa, ce qui rend le système opérable sous pression.

Cette pompe fonctionne sur le même principe que les alimenteurs à vis étant munie d'une vis elle-même. De cette façon, on avait des chances de pomper des suspensions concentrées même sans prétraitement contre une pression moyennement forte de 3,5 MPa.

- Système "Stake"

Le système Stake réussit à alimenter des copeaux de bois non séchés contre une pression de vapeur d'environ 2,8 MPa en utilisant un "système" mixte de type vis/foulon (7), (8).

1.2.3.3 Fonctionnement continu du système de liquéfaction

Il est possible d'envisager l'opération continue du système de liquéfaction grâce aux essais préliminaires réalisés sur les systèmes d'alimentation et aussi grâce à la possibilité d'accès à la technologie Stake d'alimentation qu'a le groupe de recherche Chornet /Overend.

Deux options sont possibles:

	Option 1	Option 2
Alimentation	via pompe "Seepex" oeuvrant contre 2-3 MPa	Système Stake oeuvrant contre 2-3 MPa
Concentration de la suspension	12%	20-25% de bois
Préchauffage	180 - 220°C	180-220°C
Recirculation Homogénéisation	4-6 passes	4-6 passes
Réacteur de liquéfaction	temps de résidence: 4-6 min température: 320-350°C pression: 3-4 MPa gaz: H_2	temps de résidence: 4-6 min température: 320-350°C pression: 3-4 MPa gaz: H_2
Séparation des produits	- gaz-suspension (in situ) - centrifugation (solide-liquide) - lavage du solide avec un solvant - distillation	- gaz-suspension (in situ) - centrifugation (solide-liquide - lavage du solide avec un solvant - distillation

L'option 1 est praticable dès maintenant puisque la technologie d'alimentation a déjà été testée. L'option 2 permet d'augmenter la capacité ($kg\ m^{-3} hre^{-1}$) de production du système par deux. Le système Stake d'alimentation (qui a une capacité de 1 à 4 tonne/hre) est une technologie

prouvée expérimentalement, mais actuellement elle n'est pas adpatée aux dimensions du système de liquéfaction qui lui, traite 1 à 4 kg/hre.

1.2.4 Système d'agitation et consistance de suspension

Étude d'agitation

Ici, sera fourni seulement un résumé des résultats et observations obtenus de l'étude menée sur un système modèle d'agitation. Pour plus de détails, on peut consulter le rapport d'agitation qui contient tous les schémas des systèmes d'agitation ainsi que les tests effectués à l'Appendice A, "Étude d'agitation sur le préchauffeur du procédé de liquéfaction du bois".

Suite aux différents problèmes opératoires rencontrés durant la recirculation de la suspension: blocage de la tuyauterie, instabilité de pression à la vanne d'homogénéisation, une étude d'agitation a été entreprise pour cerner une des causes possibles de ces phénomènes. L'étude a été conduite à température ambiante (25°C) avec de l'eau et de la farine de bois (0,5 à 18% en concentration) dans un autoclave modèle à parois transparentes de mêmes dimensions que le préchauffeur. À noter qu'à 18% en concentration, le matériel forme presque un solide. Sous certaines concentrations (18%) tout le matériel reste stationnaire. Sous certaines autres concentrations (10 à 12%) seulement une petite partie près de l'agitateur à hélice turbine (à 6 pales) se met en mouvement. Il faut savoir ici qu'à chaud (220°C) des concentrations de 10 à 18% seraient plus faciles à agiter et que ces essais n'ont pour but que de montrer la tendance au colmatage de telles suspensions. Si de telles suspensions peuvent être ajustées et bien mélangées à température de la pièce, on pourra le faire encore plus facile-

ment à chaud. Ces essais ont montré qu'une hélice turbine localisée ne suffit pas à homogénéiser toute la suspension, pour toute l'étendue de la vitesse d'agitation, (0 à 740 révolutions par minute, RPM).

Des modifications au système d'agitation portant principalement sur l'agitateur même ont été apportées. Une hélice à pales hélicoïdales délocalisées est maintenant employée et permet une homogénéisation totale de la suspension, voir figure 10.

Avec une homogénéisation et une agitation totale de la suspension, on peut s'attendre maintenant à une meilleure stabilité de pression lors du pompage, à une opération plus sûre, sans colmatage, et éventuellement à une prise d'échantillon plus représentative de la suspension et donc s'attendre à un meilleur bilan de masse. Les deux premiers cas sont des faits expérimentaux, mais on ne peut distinguer si cela vient uniquement de l'agitation, car durant cette période, le solvant aussi a été changé pour l'éthylène glycol plus visqueux et plus lubrifiant que le solvant précédent, l'huile de créosote.

1.3 Systèmes périphériques

1.3.1 Entrée des gaz sous pression en continu

Les gaz (H_2 ou N_2) rejoignent la suspension en tête du réacteur dans un mélangeur triphasé sous pression (3,4 MPa). Ils y sont acheminés en général grâce à la pression des bonbonnes. Un système plus compliqué, mais non plus en utilisation maintenant, nous permettait d'acheminer les gaz à l'aide du compresseur (15 MPa). Un débimètre massique (capacité: 20 l/min, avec intégrateur) nous permet de mesurer le débit ainsi que le volume des gaz qui entrent. Un débit de gaz couramment employé est de 4 l/min

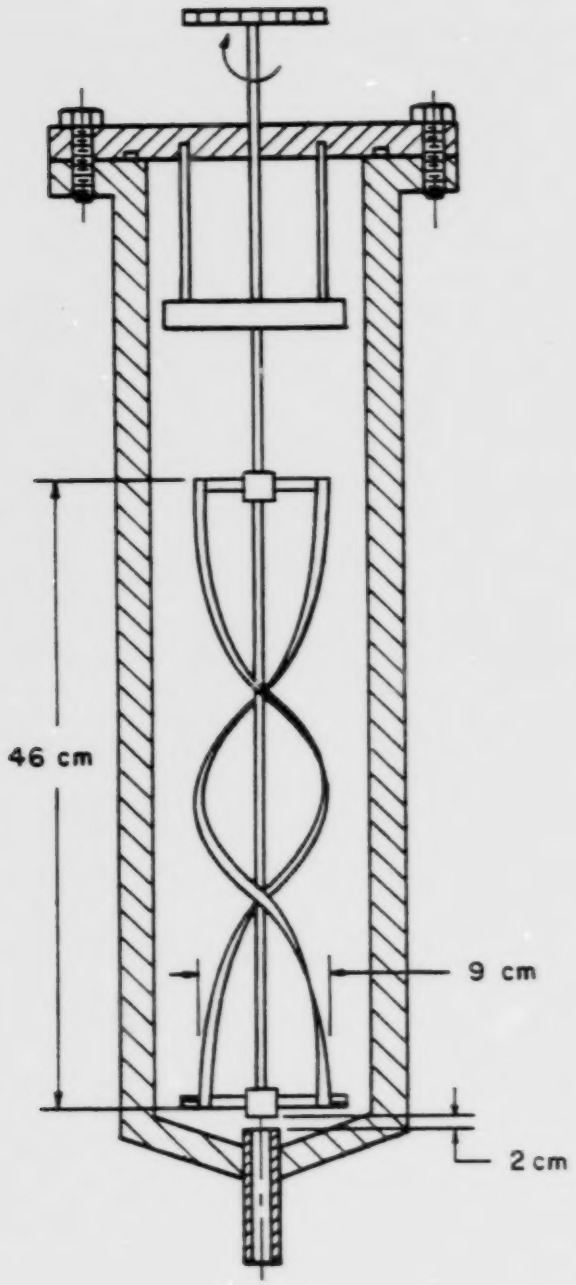


Figure 10. Agitateur à pales hélicoïdales

(TPN); le débit de la suspension étant généralement de 0,3 l/min, nous avons des ratios gaz (TPN)/suspension de 12.

1.3.1.1 Pression dans la zone de réaction

Historiquement, le réacteur a été conçu pour opérer sous pression (15 MPa) en vue de faire l'hydrogénation des produits primaires de liquéfaction au même moment que leur formation.

Comme l'hydrogénation devenait moins importante sans l'ajout de catalyseurs, la pression a donc été réduite (3-4 MPa).

La présence de gaz sous pression est aussi importante pour assurer un bon mélange solide liquide dans tout le réacteur. En gardant une certaine pression, on facilite aussi l'évacuation des produits de liquéfaction dans la section de récupération des produits.

Pour des solvants à points d'ébulition faible (200°C), la pressurisation permet de limiter la vaporisation du solvant dans le réacteur.

Il nous est donc possible de choisir la pression d'opération. Pour faire l'hydrogénation avec catalyseur on choisit une pression de 15 MPa par exemple alors que si le solvant employé a une faible température d'ébullition et que l'hydrogénation catalytique n'est pas envisagée une pression de 3 à 4 MPa est suffisante.

1.3.2 Systèmes de chauffage

1.3.2.1 Préchauffeur

La capacité de chauffage est de 4 500 W répartie en deux zones. La zone du haut est composée d'une bande chauffante électrique de capacité 1 500 W. Celle du bas est composée d'éléments chauffants verticaux de 3 000 W soutenus par des supports en céramique. Ce chauffage sert à amener la suspension à température de réaction et l'y maintenir (environ 1 heure). Un contrôleur analogique sert à maintenir la température de consigne (il ne faut surtout pas négliger l'apport de l'opérateur) pour la zone du bas. Le contrôle de la zone du haut est faite par l'opérateur. Avec ce système, on obtient des profils de températures en fonction du temps qui varient en général de ± 3°C autour du point de consigne, voir figure 11.

1.3.2.2 Réacteur

Le chauffage du réacteur se fait à l'aide d'un médium de sel fondu (point de fusion 145-150°C). La capacité de chauffage est de 11 150 W principalement répartie dans le bas du réacteur: 1 500 W en dessous du réacteur et 4 000 W dans la zone du bas du réacteur. Le reste du chauffage réparti en deux zones, celle du milieu (3 000 W) et celle du haut (3 000 W) interviennent surtout dans la montée en température du sel avant réaction. Techniquement, le chauffage est réalisé par des éléments chauffants mis en place autour du réacteur cylindrique, maintenu là par des supports de céramique. Bien que trois zones de contrôle existent, seules les zones du bas et du milieu sont vraiment utilisées pour maintenir la température du bain, celle-ci variant de 10°C suivant la verticale du réacteur.

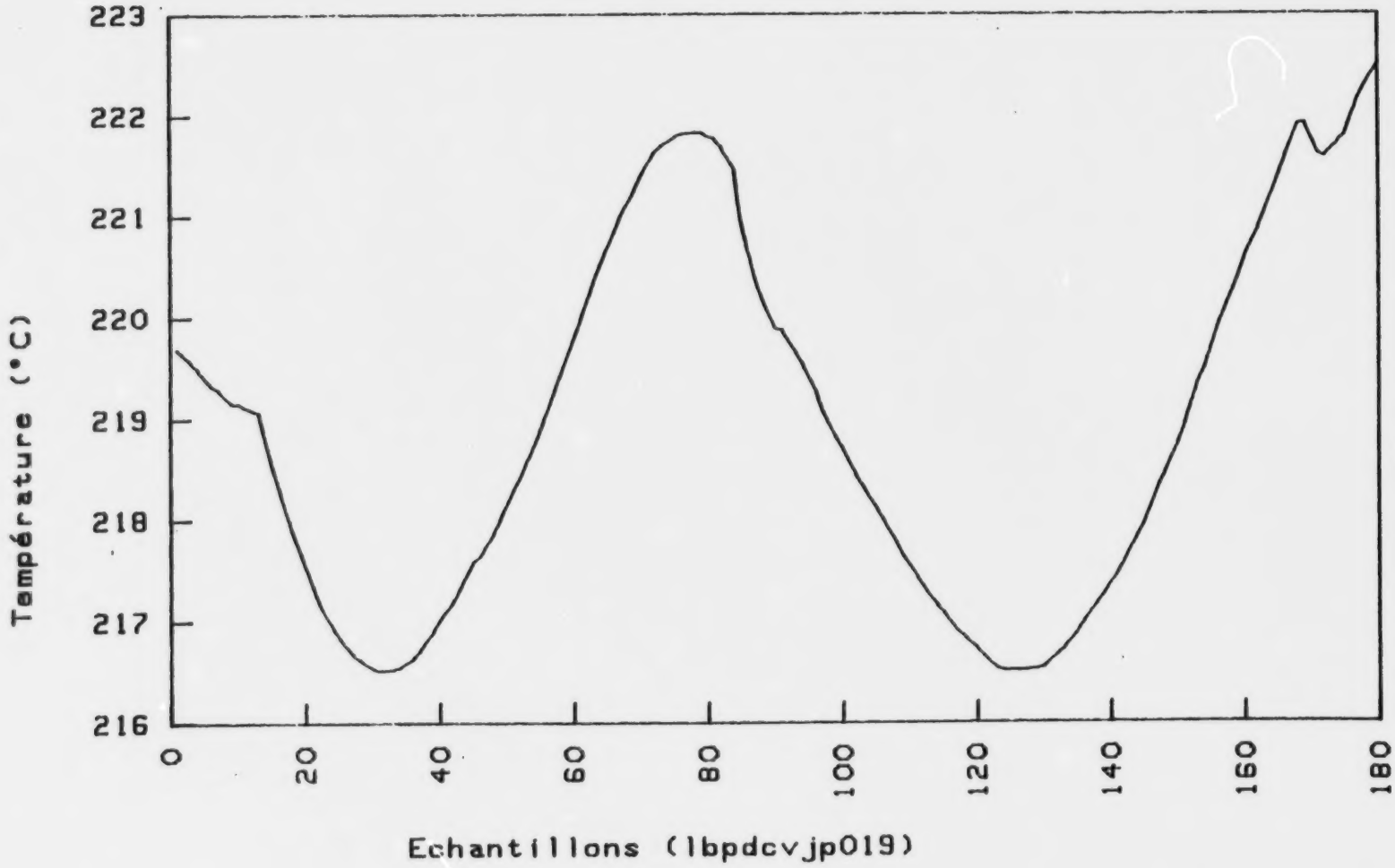


Figure 11 . PROFIL DE TEMPERATURE AU PRECHAUFFEUR

Le haut du réacteur se maintient à une température légèrement plus haute que le bas: le liquide chaud se concentrant en surface par convection naturelle. Cette section nécessite donc moins d'énergie.

Pour un contrôle plus précis de la température du liquide de chauffage, le réacteur pourrait être physiquement divisé en trois parties, permettant la convection naturelle interne à chaque partie et non sur toute la hauteur du réacteur. L'ajout de séparateurs métalliques suffirait probablement à réaliser une telle division.

Le profil de température de la suspension réactionnelle se stabilise après 10 minutes de pompage (avec un débit de 0,3 l/min). On observe une montée graduelle de température de la suspension spécialement en début de réacteur (sortie boucle 1, sortie boucle 2) à cause d'un régime temporaire de réchauffement de métal externe au réacteur (tuyauterie, mélangeur triphasé) lors de l'envoi de la suspension. La suspension sert à réchauffer le métal en amont du réacteur jusqu'à ce que l'équilibre thermique soit atteint. Il en est de même pour le métal des prises de températures de la suspension qui est en dehors du bain de sel. La température de réaction rapportée est donc celle qui est notée après dix minutes de pompage où le régime stable de température s'est établi. Les profils de température de suspension typique sont présentés aux figures suivantes: figures 12, 13 et 14. En régime stabilisé de température, durant la réaction, la température varie d'environ ± 3°C pour chaque boucle. Une moyenne pondérée suivant la longueur de chaque boucle est alors donnée comme température de réaction.

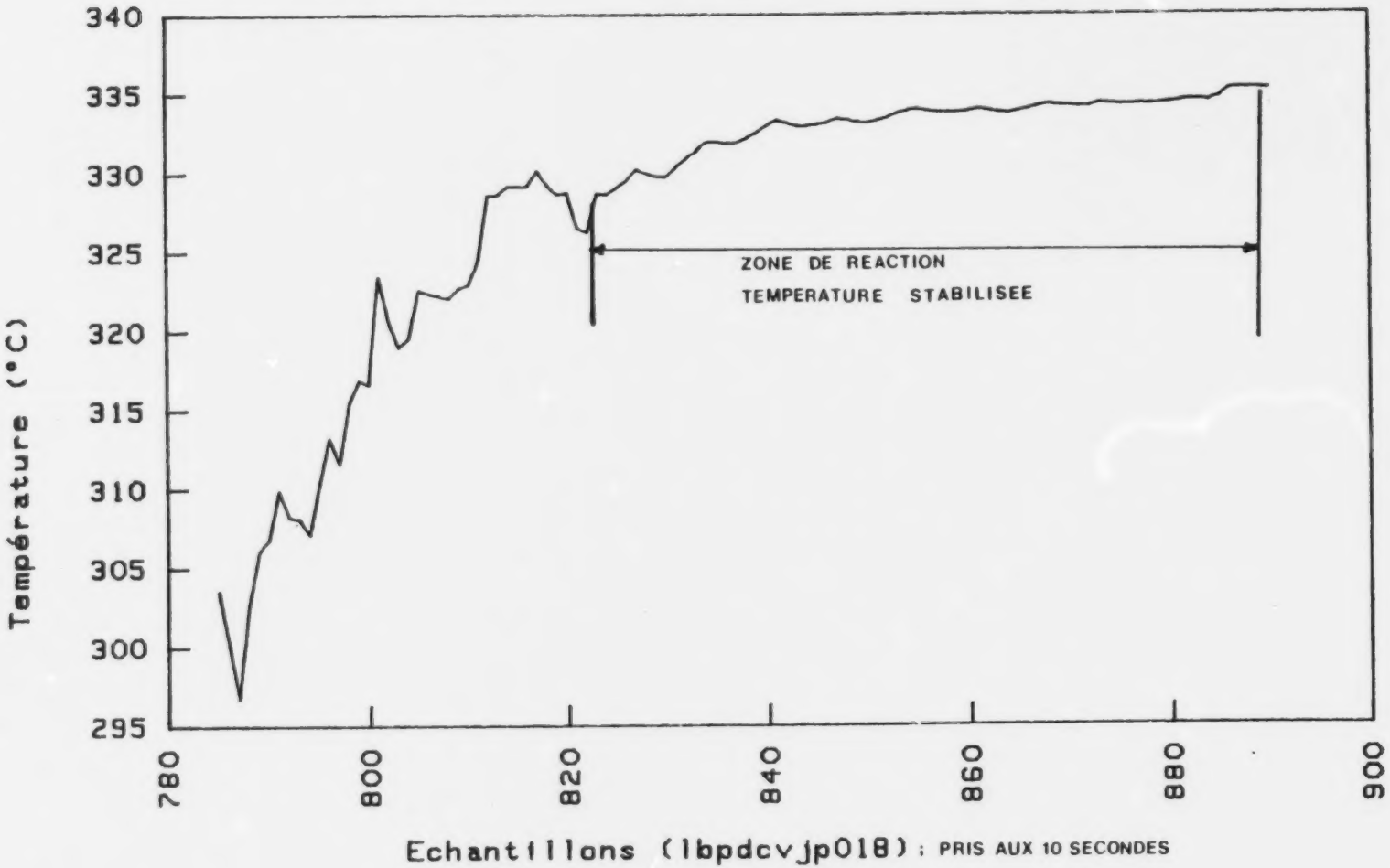


Figure 12 . TEMPERATURE DE SUSPENSION (BCL 1)

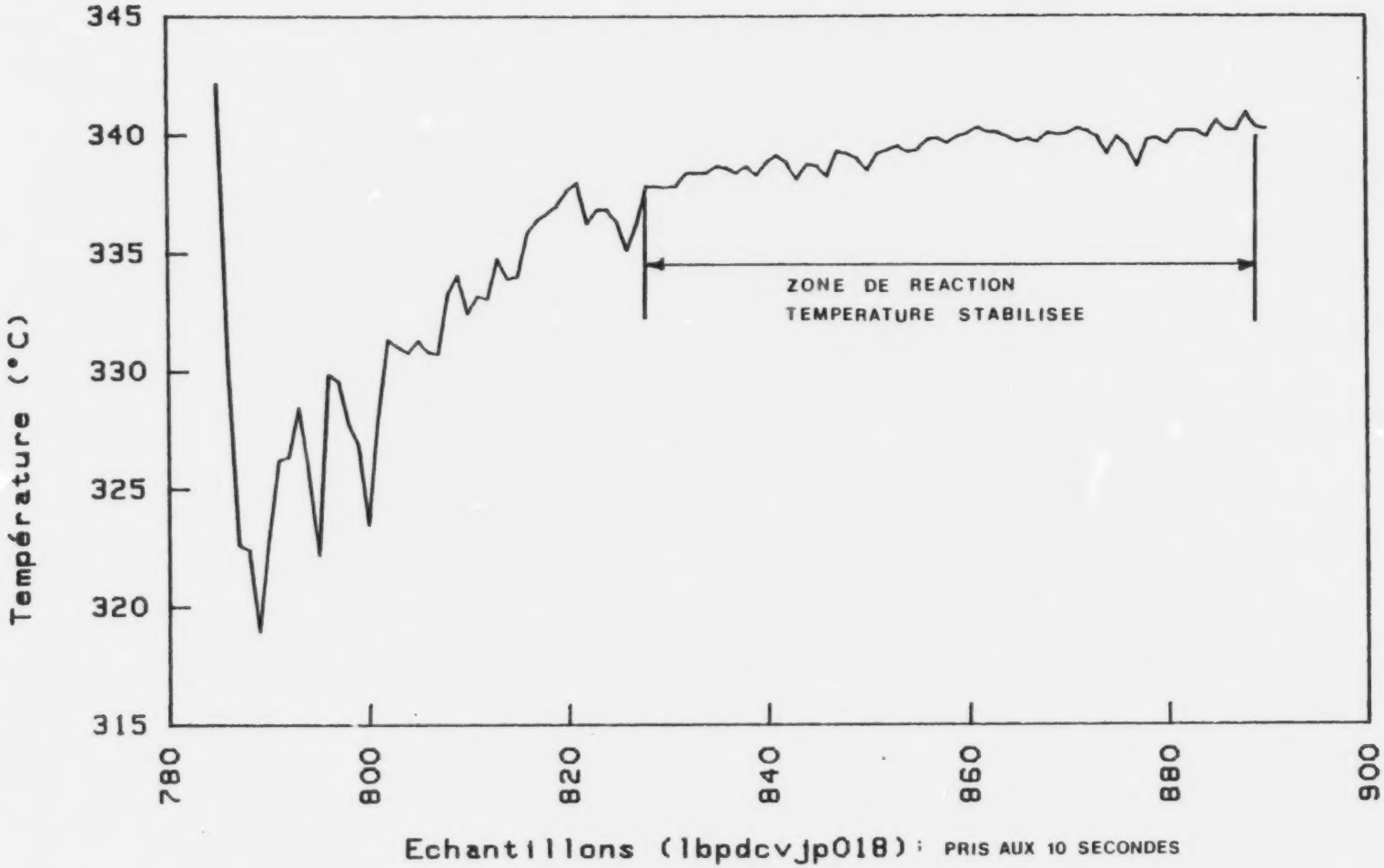


Figure 13 . TEMPERATURE DE SUSPENSION (BCL 2)

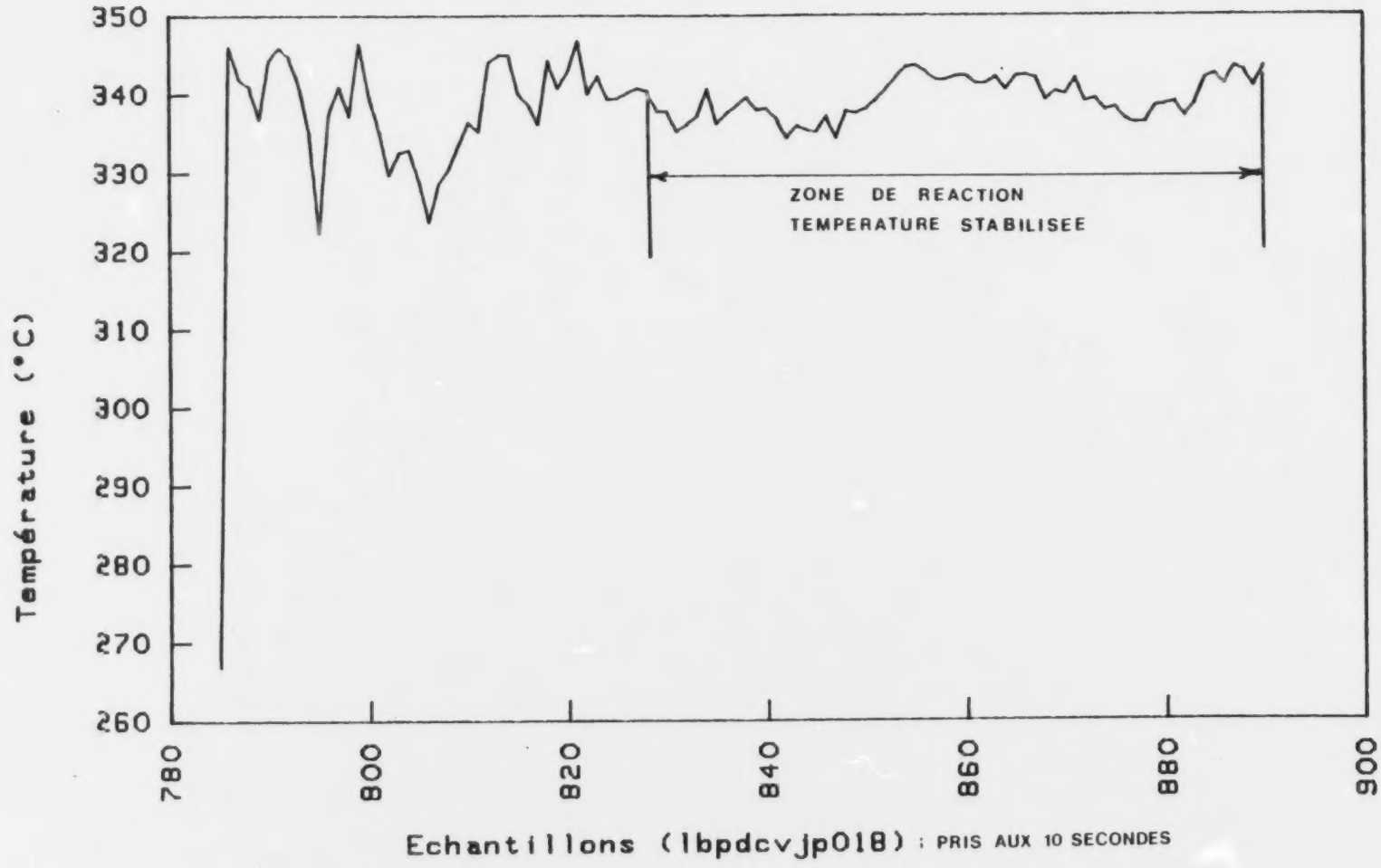


Figure 14. TEMPERATURE DE SUSPENSION (BCL 3)

1.3.3 Chromatographe: prise d'échantillons gazeux

Un chromatographe Perkin Elmer, modèle 3920 est relié à la sortie des gaz grâce à un système de déviation. Un échantillon toutes les 20 minutes peut y être pris grâce à une boucle d'échantillonnage. Trois bonbonnes en verre sur le côté basse pression de la sortie des gaz permettent d'échantillonner à des temps inférieurs à 20 minutes.

1.3.4 Prise de données par micro-ordinateur

En tout 13 thermocouples et 4 gauges électroniques de pression sont reliés au micro HP 9836 par un système d'acquisition de données HP 3497A. Le système balaie ces 17 entrées à toutes les 10 ou 20 secondes, au choix, grâce à un logiciel mis au point par un employé permanent du laboratoire. À chaque expérience, de 500 à 700 balayages des 17 canaux sont effectués.

CHAPITRE 2

PROTOCOLE ANALYTIQUE SUIVI

Introduction

Le système comporte deux sorties de matériel qui sont d'une part, la suspension dans laquelle se retrouve, sous forme liquide, les produits primaires dérivés du bois, et d'autre part, les gaz. Les trois phases en présence (solide, liquide et gaz) sont analysées. Une plus grande attention sera apportée aux phases solides et liquides puisque le matériel réactionnel s'y retrouve en majeure partie.

De façon générale, les analyses vont permettre de faire les bilans de masse sur la matière première (bois) et éventuellement sur les produits primaires de liquéfaction. De plus, la caractérisation physique et chimique des produits obtenus peut nous permettre de modifier l'opération du procédé suivant les résultats recherchés, ainsi qu'elle peut nous donner des connaissances nécessaires pour orienter la valorisation ultérieure de ces produits.

2.1 Échantillons de suspension / conversion du bois

La prise d'échantillons de suspension a pour but de déterminer le niveau de conversion du bois. En général de 4 à 5 échantillons sont pris au préchauffeur alors qu'un seul est pris en réacteur et ce, à chaque expérience. Au préchauffeur, pour des paramètres opératoires fixés, des échantillons sont pris au fur et à mesure que progresse le travail mécanique.

Cette progression du travail mécanique est mesurée à l'aide d'un indice appelé le nombre de passes qui se définit comme suit: une passe est réalisée lorsque le volume pompé de suspension équivaut au volume réactionnel du préchauffeur. Au réacteur, un seul échantillon est nécessaire puisque le produit de réaction ne change pas au cours du temps. À chaque échantillon, on détermine la concentration en bois sur base sèche en séparant le solide du liquide par filtration. La concentration s'exprime en grammes de bois sec par 100 g de suspension et permet de trouver le niveau de conversion du bois de la façon suivante:

$$\text{conversion (base sèche)} = \left\{1 - \frac{[\text{susp.}]\ \text{finale}}{[\text{susp.}]\ \text{début}}\right\} \times 100$$

ou encore

$$\text{conversion (base sèche)} = \left\{1 - \frac{\text{masse de résidu sec}}{\text{masse de biomasse initiale}}\right\} 100$$

Par la suite, le solide sec (ou résidu de liquéfaction) ainsi que le filtrat peuvent être soumis à des analyses plus fines de caractérisation chimique et physique. À la figure 15, on voit bien le chemin que parcourt chaque échantillon de suspension ainsi que les diverses analyses qui sont effectuées sur chacune des phases et principalement la phase liquide ou filtrat et la phase solide (résidu de liquéfaction). Les analyses effectuées sont les suivantes:

- Phase liquide:
  - distillation
  - CPG (chromatographie à perméation de gel)
  - CSES (chromatographie par solvant à élution séquentielle)

- Humidité, viscosité, densité

- Phase solide :
  - analyse élémentaire en C, H, N, $O_{diff.}$
  - ATG (analyse thermogravimétrique)
  - DP (degré de polymérisation)
  - hydrolyse enzymatique
  - microscopie: . MO (microscopie optique)
    . MEB (microscopie électronique à balayage

2.2 Analyse du filtrat

Le filtrat ou la phase liquide de la suspension contient les produits primaires dérivés du bois (ou "huile") ainsi que le solvant. Le rapport solvant/huile primaire varie dans les proportions 85/15 et 90/10. L'huile est donc diluée dans le solvant, ce qui rend les analyses de filtrat plus difficile.

2.2.1 Distillation à pression atmosphérique

Par distillation, on peut classer les différents produits de liquéfaction selon leurs points d'ébulition. Les produits de liquéfaction sont connus comme étant principalement composés de produits phénoliques (13) complexes. Dans le développement du procédé Noguchi (19) où l'on vise à produire des produits chimiques simples à partir d'une fraction de lignine (lignine au sulfite) on obtient principalement des produits phénoliques. Ces produits sont caractérisés par distillation atmosphérique selon quatre fractions:

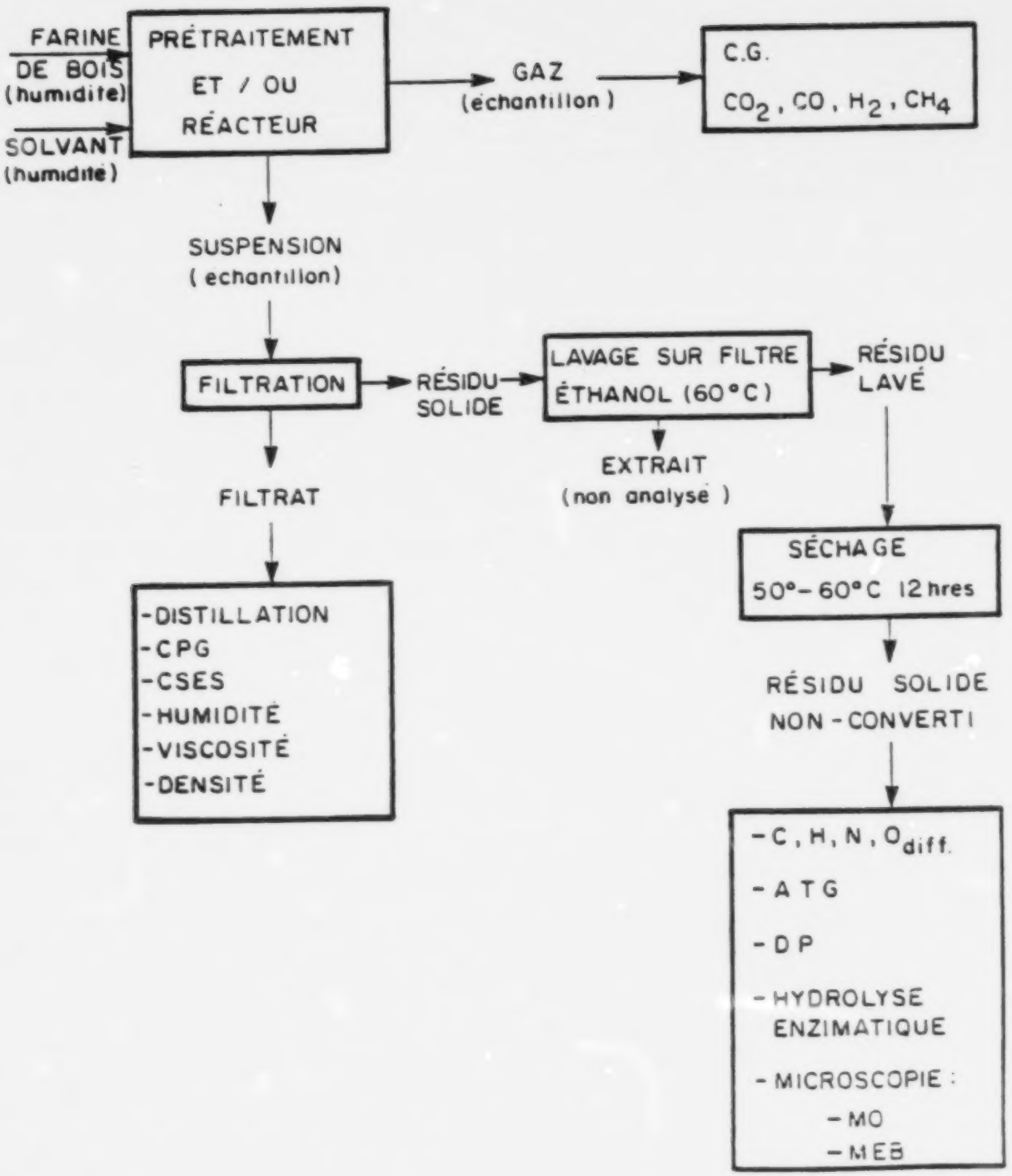


Figure 15. PROTOCOLE ANALYTIQUE GÉNÉRAL

1. p.é. jusqu'à 170°C, neutres et légers
2. p.é. 170°C - 240°C, fraction monophénol
3. p.é. 240°C - 260°C, fraction catéchol
4. p.é. > 260°C, huile pâteuse, goudron de lignine

La distillation faite au laboratoire comporte trois fractions au lieu de quatre:

1. p.é. jusqu'à 170°C
2. p.é. 170°C - 200°C
3. p.é. 200°C

La distillation dans notre cas s'arrête à 200°C, car sous ces conditions le produit à distiller commence à fumer, indiquant le début de sa décomposition.

Chacune des trois fractions pourra être passée en chromatographie pour caractériser les différents produits constitutifs (colonne capillaire, non-polaire). La fraction à p.é. < 170°C fut effectivement passée sur une colonne chromatographique à produits phénoliques. Le contenu en eau sur chacune des fractions a été réalisé par la méthode au réactif de Karl Fisher.

Cette technique de distillation a été appliquée aux échantillons dits de liquéfaction intégrale, c'est-à-dire, ceux qui ont été soumis à des conditions fortes de température (> 315°C) que ce soit avec les solvants créosote ou éthylène glycol.

2.2.2 Distillation sous vide

Cette technique a été appliquée aux échantillons qui ont connu des conditions douces de température avec les solvants éthylène glycol et eau/éthanol, c'est-à-dire, où la température est inférieure à 230°C. Sous ces conditions, le matériel liquéfié (qui est composé essentiellement d'hémicelluloses et de lignine) se retrouve très peu "dégradé". Parce que peu dégradé, la lignine reste sous forme solide après distillation du solvant. Les hémicelluloses (étant des sucres sous forme "d'oligomère") se retrouvent eux aussi sous forme de résidu avec la lignine après distillation. Par extraction à l'eau (25 à 50°C) il est possible de recueillir les hémicelluloses sous forme d'extraits en phase aqueuse. Des analyses supplémentaires de caractérisation de chacune de ces fractions (lignine et hémicellulose) sont effectuées. La figure 16 montre avec plus de détails le protocole suivi en vue de séparer le solvant des fractions lignine et hémicellulose ainsi que la caractérisation analytique ultérieure de ces deux produits.

Le bilan de masse est obtenu en pesant tout d'abord le résidu de lignine sèche puis, pour les hémicelluloses en faisant une mesure des solides totaux (après évaporation de l'eau) de la solution aqueuse d'hémicellulose. L'évaporation sous vide partiel est parfois non suffisante pour enlever toute l'eau et l'évaporation sous vide (0,1 torr) à plus haute température (100°C) est alors nécessaire. Sur ce résidu de distillation sous-vide (qui a encore parfois la capacité de couler à température ambiante), l'analyse thermique nous permet de quantifier l'humidité résiduaire si il y en a, ainsi que de voir le profil de dégradation thermique d'une fraction d'hémicellulose "pure".

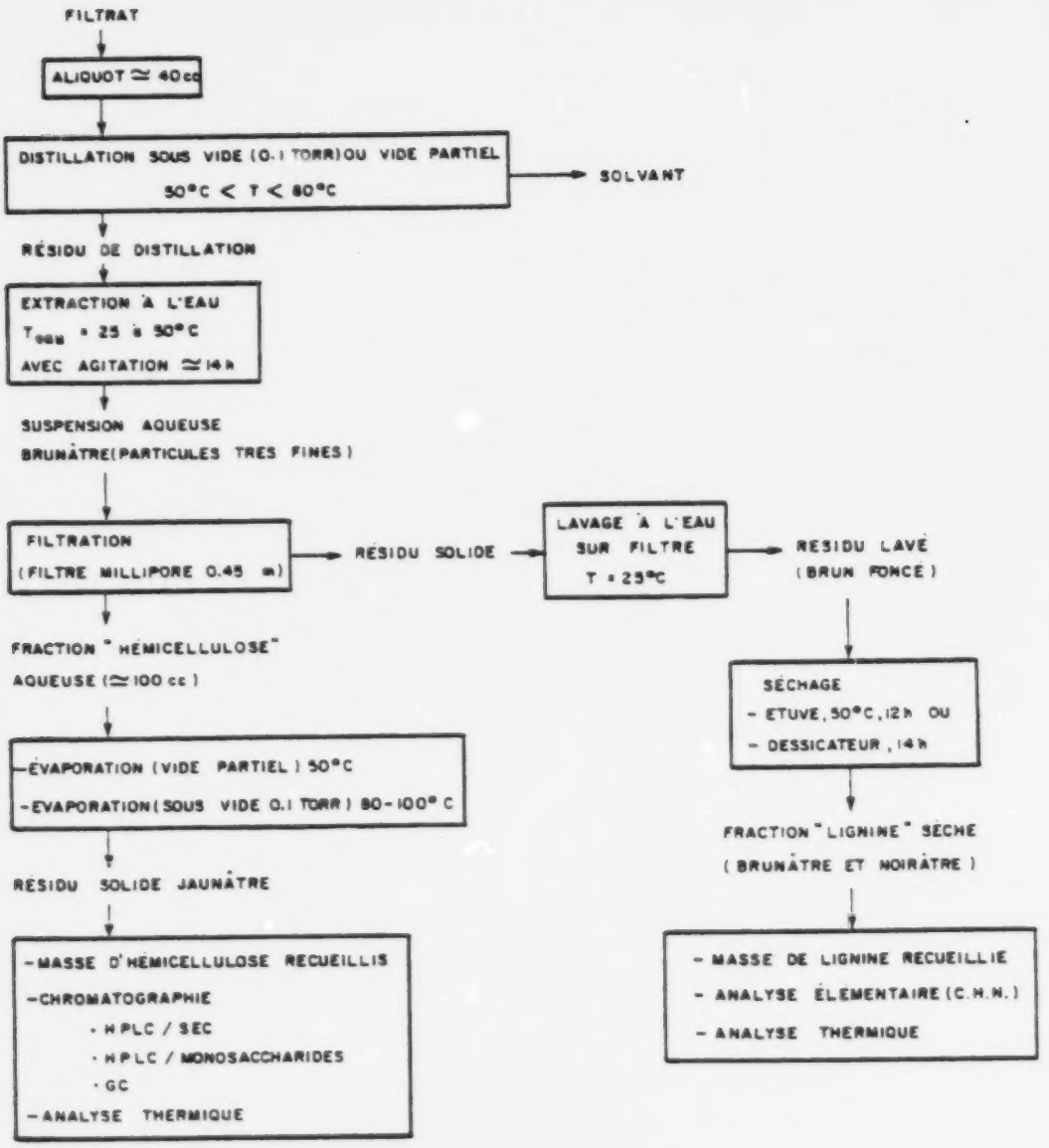


FIGURE 16. RÉCUPÉRATION DES FRACTIONS LIGNINES ET HÉMICELLULOSES PAR DISTILLATION (sous vide ou vide partiel)

2.2.3 Chromatographie

La chromatographie sur la fraction liquide des produits a été utilisée de façon limitée. La fraction obtenue par distillation à pression atmosphérique avec le point d'ébullition inférieure à 170°C seule a été passée en chromatographie phase gazeuse sur une colonne à produits phénoliques. Vue la complexité des produits obtenus, cette route n'a pas été maintenue.

La fraction aqueuse hémicellulosique a été analysée en chromatographie liquide haute performance avec deux types de colonne: une colonne à perméation de gel (CPG) ou en anglais SEC, "size exclusion chromatography", et une deuxième colonne de monosaccharides. La colonne à perméation de gel distingue les molécules selon leurs tailles, les plus grosses étant éluées en premier, dans le cas des sucres, les oligo et les polysaccharides. La colonne à monosaccharides différencie les monomères des sucres. Les molécules à degré de polymérisation plus grand sortent plus rapidement que les monomères, un peu comme la colonne à perméation de gel.

Toujours avec les fractions hémicellulosiques, ces dernières ont été analysées par chromatographie en phase gazeuse après avoir été préalablement sililées ce qui permet leur vaporisation. Cette voie n'a pas été suivie plus longtemps vue la complexité des produits.

2.2.4 Chromatographie par solvant à élution séquentielle (CSES ou en anglais SESC, sequential elution solvant chromatographie)

Cette technique mise au point par FARCASIU (16) pour caractériser les huiles dérivées du charbon a été ensuite adaptée par SCHALAEGER and DAVIS (18) aux huiles dérivées du bois. Le groupe de "B.C. Research" qui sert de laboratoire centralisé pour la caractérisation des huiles dérivées du bois au Canada a aussi modifié cette méthode et c'est avec cette dernière méthode (du groupe B.C. Research), que la phase liquide de notre produit a été analysée. Le principe général de fonctionnement de la CSES se comprend de la façon suivante: une colonne chromatographique (habituellement du sitica gel) sert de support au passage de l'échantillon et des différents solvants qui vont faire tour à tour l'élution. La compétition thermodynamique entre la colonne et le solvant pour l'échantillon définit la famille ou la nature du produit qui sera élué avec le solvant. Pour l'huile dérivée du bois, SCHALEGER and DAVIS ont caractérisé la nature des produits associés avec l'élution de chacun des solvants ou fraction. Le groupe de B.C. Research emploie 7 fractions au lieu de 9 pour SCHALEGER and DAVIS, dont une, la quatrième a 10% d'éther au lieu de 6%. Pour plus de détails concernant la procédure analytique on peut consulter le rapport suivant "Biomass Liquefaction: Centralized Analysis" (23). Dans le tableau 1, la séquence de solvant employé par "B.C. Research" ainsi que les produits associés à chacune des fractions tel que déterminées par SCHALAEGER and DAVIS y sont identifiés.

Tableau 1. Produits dérivés du bois vs fractions CSES

Fraction	Solvant	Description
1	Hexane	Hydrocarbure aliphatique
2	Hexane-Benzene (15%)	Hydrocarbure aromatique
3	$CHCL_3$	Ethers aromatique (polaires)
4	$CHCL_3/EtO_2$(10%)	Monophénols
5	EtO_2/EtOH (4%)	Diphénols
6	MeOH	Polyphénols non-volatiles
7	Acide acétique	Non-caractérisés

2.3 Analyse du résidu solide

Le matériel solide ou résidu est le bois qui, après réaction, n'a pas été converti en liquide (ou huiles). Ce résidu a subi plus ou moins de changements physiques ou chimiques selon le traitement employé.

2.3.1 Analyse élémentaire

Ce genre d'analyse sur les solides (elle peut se faire aussi sur les liquides) permet de quantifier le contenu en carbone, hydrogène, azote sur un résidu solide. Pour nos résidus solides, cela nous permet de voir si ils ont une composition qui se rapproche plutôt du bois, de la cellulose ou de la lignine dépendamment de la réaction qu'a subi le bois initial. Comme nos résidus sont essentiellement de la matière organique, le contenu en oxygène est déterminé par différence avec le contenu en C, H et N.

Les échantillons traités de cette manière sont ceux de la série éthylène glycol soit les échantillons 001 à 009 et 011 à 019.

La fraction "lignine" obtenue par distillation sous vide a aussi été analysée pour vérifier la nature du produit dit "lignine".

L'analyseur élémentaire est de la compagnie Perkin Elmer, modèle 240 C.

2.3.2 Analyses humides

La quantification en cellulose des résidus de liquéfaction a été faite par la méthode dite de "cellulose Kurschner" (30). Les tous premiers résidus de liquéfaction obtenus avec l'éthylène glycol comme solvant ont été anlaysés de cette manière. Ces analyses humides comme la "cellulose Kurshner" ou l'alpha cellulose sont basées sur la réactivité des différents constitutants du bois en présence d'agents chimiques et prennent de une à deux journées par analyse par échantillon. Cette méthode est très lente et ne permet pas l'analyse de nombreux échantillons. Le laboratoire analytique a appliqué l'analyse thermique au résidu de liquéfaction du bois de façon à pouvoir quantifier le contenu en hémicellulose, cellulose et lignine en une seule analyse qui prend environ 1½ hre au total!

2.3.3 Analyse thermique

Chacun des trois constituants du bois a une température de décomposition qui lui est particulière (hémicellulose: 280°C-300°C, cellulose: 320°C, lignine: > 300°C). Avec une calibration appropriée de l'analyseur

thermique du laboratoire (NETZSCH STA 429 ou 409), et une programmation de chauffe appropriée, il est possible de quantifier le contenu de résidu lignocellulosique en cellulose, hémicellulose et lignine (6). Pour plus de détails concernant la procédure de calcul se référer à l'article ci-haut mentionné.

Les échantillons analysés sont ceux des expériences faites avec l'éthylène glycol: bois: populus deltoïdes 011 à 019, 029 à 031; Wapa 038 et ceux faites avec l'éthanol/eau 037.

2.3.4 Degré de polymérisation par viscosimétrie

La nature thermo-mécano-chimique du traitement que subit le bois induit des dépolymérisations sur les constituants majeurs. D'un intérêt particulier, la mesure du degré de polymérisation de la cellulose du résidu de liquéfaction. Cette mesure permet de savoir si cette cellulose a des propriétés particulières (faible DP par exemple) ou permet de la classer par rapport à la cellulose des pâtes à papier (degré de polymérisation > 700).

La méthode de viscosimétrie est employée pour la détermination du degré de polymérisation. Le principe est basé sur une augmentation de la viscosité du solvant (ici le cuprié thylène diamine) dans lequel les chaînes cellulosiques sont dissoutes et solvatées. Plus les chaînes sont longues, plus la viscosité du solvant dans lequel elles se trouvent augmente.

La viscosité de la solution est ensuite reliée au degré de polymérisation par la formule suivante:

$$DP = \eta \cdot 190$$

où DP = degré de polymérisation

η = viscosité intrinsèque (dl/g)

La viscosité intrinsèque est une fonction de viscosité pouvant relier les mesures de viscosité au poids moléculaire du polymère dissout. Elle est déterminée à concentration nulle du polymère (C = 0) à partir d'un graphique de log (η_{sp}) vs C:

$$\eta_{sp} = \eta_{rel} - 1$$

C = concentration du polymère (g/dl)

et

$$\eta_{rel} = \frac{\eta_{solution}}{\eta_{solvant}}$$

En multipliant la viscosité intrinsèque par 190 on obtient une bonne approximation du degré de polymérisation. Les valeurs obtenues ont une signification relative, non absolue. Pour plus de renseignements concernant la méthode expérimentale on peut se référer à la méthode standard ASTM D-1795-(80) "Intrinsic viscosity of cellulose" (1).

2.3.5 Hydrolyse enzymatique

Les résidus de liquéfaction ont été soumis à l'hydrolyse enzymatique de façon à voir jusqu'à quel point la cellulose résiduelle peut être valorisée sous forme de sucre. La cellulose employée est la "celluclast 1,5 L" augmentée de NOVOZYM 188 (NOVO). Des analyses en glucose et sucres réducteurs (après incubation à 50°C), à toutes les 2, 4, 24 et 48 heures

ont été réalisées. À chacun des échantillons analysés, des indices de digestibilité enzymatique ont été calculés:

$$\% \text{ de glucose produit: } \frac{\text{masse de glucose recueilli}}{\text{masse de glucose potentiel dans le résidu}} \times 100$$

$$\% \text{ de sucres réducteurs: } \frac{\text{masse de sucres réducteurs}}{\text{masse de glucose potentiel dans le résidu}} \times 100$$

La masse de glucose potentiel dans le résidu égale la masse de cellulose dans le résidu multipliée par 1,1 parce qu'à chaque unité monomérique s'ajoute une molécule d'eau. La masse de sucres réducteurs potentiels dans le résidu est importante parce qu'elle tient compte de tous les sucres potentiels, les hémicelluloses inclus. Ces derniers sont toutefois présents en faible quantité (< 10%) et en les considérant comme des chaînes de monomères d'anhydroxylose, une erreur négligeable est introduite sur la masse de sucres réducteurs calculés (masse d'holocellulose × 1,1). Même pour des quantités de 20% d'hémicelluloses (échantillon 015-01), le facteur qui multiplie la masse d'holocellulose est de 1,11 soit un pour cent de plus que le facteur 1,1, ce qui est considéré négligeable.

Les échantillons traités par hydrolyse enzymatique sont les mêmes qui ont été passés en analyse thermique, car il faut connaître le contenu en holocellulose et cellulose pour faire les calculs. Ce travail d'hydrolyse enzymatique a été réalisé par Eva Ménard-Kapec. La procédure expérimentale suivie est rapportée dans le mémoire de maîtrise de cette étudiante (9).

2.3.6 Microscopie

2.3.6.1 Microscopie optique

L'observation au microscope des résidus de liquéfaction permet de voir s'il s'agit de fibres (ratio longueur sur diamètre > 3) ou de particules de dimensions plus ou moins rectangulaires ou carrées. Elle permet de suivre l'évolution du travail mécanique au cours du temps en prenant comme indice la longueur et le diamètre des particules. Elle permet de caractériser la poudre de bois qui est employée pour être liquéfiée (longueur et diamètre initial), ce qui se fait difficilement par tamisage à sec conventionnel compte tenu des effets électrostatiques qu'induisent ces poudres avec la surface métallique des tamis.

Pour chaque échantillon, de 350 à 400 particules sont mesurées pour leurs longueurs et leurs diamètres. Les particules sont dispersées (grâce à un dispersant!) dans une phase aqueuse (de 4 à 12 hres) avant d'être déposées sur une lamelle de microscope pour observation. La mesure des dimensions se fait jusqu'à des grandeurs de 5 à 10 µm. Pour aller plus petit il aurait fallu augmenter le grossissement pour un même échantillon alors qu'il n'est pas évident de pouvoir être capable d'identifier les particules qui ont déjà été mesurées de celles qui ne l'ont pas été, sans compter la somme de travail supplémentaire que cela apporte (plus grand nombre de particules à observer, calculs de longueurs et diamètres plus complexes). Ces petites particules ne sont pas représentatives par rapport à l'échantillon dans son ensemble et compte tenu de l'utilisation de ces mesures qui vont servir d'indice pour suivre l'évolution du travail mécanique, l'introduction d'une petite erreur systématique dans la mesure de la

longueur et du diamètre, en ne mesurant pas les particules inférieures à 5 ou 10 μm, apparaît acceptable.

Comme il s'agit de particules avec des dimensions régulières (c'est-à-dire des fibres), il n'est pas nécessaire de faire une mesure statistique du diamètre de la particule de type Martin ou Feret. On peut la définir en terme de sa longueur et de son diamètre. Chaque longueur et diamètre se caractérise par une distribution de longueurs et de diamètres. Pour voir l'évolution du travail mécanique ou encore pour caractériser la poudre de bois initialement utilisée, il est préférable d'utiliser la tendance moyenne de chacune des dimensions. Comme l'intervalle des particules est grand, il est préférable de calculer deux tendances moyennes soit arithmétiques ($\overline{d}_{10}$) et en poids ($\overline{d}_{30}$), c'est-à-dire, respectivement la dimension qui représente le plus tout le nombre de particules de l'échantillon et la dimension qui représente la masse totale de l'échantillon (24).

$$\overline{d}_{10} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{h} f_i d_i$$

$$\overline{d}_{30} = \left(\frac{1}{N} \sum_{i=1}^{k} f_i d_i^{\,3} \right)^{1/3}$$

où $\overline{d}_{10}$ = dimension moyenne en nombre
$\overline{d}_{30}$ = dimension moyenne en poids
n = nombre total de particules mesurées
f_i = nombre de particules de dimensions d_i
d_i = dimension des particules de classe i.

Les analyses microscopiques ont été faites sur les tous premiers échantillons de liquéfaction:

- série avec solvant créosote: expérience 014
- série avec solvant éthylène glycol: expérience 001, 003, 008

2.3.6.2 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie optique permet de voir des désagrégations particulaires du diamètre des fibres de bois (20 µm ou 200 000 Å) alors que la microscopie électronique permet d'aller plus loin dans la résolution: 150 - 200 Å soit de l'ordre des microfibrilles ou des paquets de microfibrilles et ainsi de pouvoir visualiser la défibrillation à la surface des fibres en fonction des traitements employés.

Les échantillons à être analysés doivent être déposés sur une surface plane. Pour y arriver, une suspension diluée de particules (dans l'eau ou l'éthanol) est préparée puis encore diluée de façon à ce que lorsque cette suspension est filtrée sur filtre" millipore" (0,45 µm) le dépôt des particules ne couvre pas toute la surface du filtre. De cette manière, le support peut être distingué des particules à observer.

Les échantillons ainsi analysés sont ceux de la série éthylène glycol à haute température, expériences 011 à 019, et quelques-uns de la série créosote expérience 007.

2.4 Analyse des gaz

Au total, de 400 à 500 l (TPN) sont dépressurisés puis sortis en continu du système de liquéfaction. Une trappe à CO_2 (ascarite, 30 mesh) permet de trapper le CO_2 produit par la réaction.

Habituellement de 4 à 5 échantillons de gaz sont pris à intervalle régulier à la sortie des gaz. Ils sont analysés en chromatographie gazeuse avec un Perkin Elmer 3920 (colonnes: porapak Q, tamis moléculaire). Les pourcentages en H_2, CO_2, CO sont obtenus pour chaque échantillon. Ainsi, le volume des gaz ayant sortis du système correspondant à chaque échantillon est supposé avoir la même composition que l'échantillon analysé et permet de calculer le volume total de sortie des gaz de réaction CO_2 et CO. L'hydrogène est initialement dans le système à pression de réaction (3,5 à 4,1 MPa) et dilue énormément les gaz de réaction produits.

La mesure des gaz de réaction (en première approximation) peut être faite par bilan volumique:

Volume de sortie - Volume d'entrée = Volume des gaz de réaction

CHAPITRE 3

PLAN D'EXPÉRIENCES

3.1 Choix de solvants

Un éventuel procédé de liquéfaction par voie solvolytique devra recycler son solvant ainsi qu'il devra compenser pour les pertes en solvant par sa production intégrée au procédé.

Des solvants organiques externes au procédé coûtent chers et offrent par conséquent une solution peu avantageuse. Par contre, des solvants dérivés directement des trois constituants du bois ou de l'huile produite du système seraient en principe plus économiques. Ainsi, on peut distinguer trois catégories de solvants:

- Type 1: Solvants dérivés de la fraction carbohydrate (cellulose et hémicellulose).

  Ce type de solvant regroupe essentiellement les polyols (ex. glycerol, éthylène glycol) et les alcools simples (ex. éthanol) obtenus respectivement par hydrogénation/hydrogénolyse des sucres (27) et par fermentation des sucres (36). Les sucres monomériques sont obtenus après hydrolyse de la fraction carbohydrate (31).

- Type 2: Solvants dérivés de la fraction lignine. Ce sont des produits dérivés de la dépolymérisation de la lignine, de nature phénolique, plus ou moins substitués avec des groupes hydroxy (OH) et des groupes méthoxy (OCH_3) (39).

- Type 3: Solvants dérivés des produits de liquéfaction dans son ensemble. Ce sont des produits aromatiques hautement condensés (13), de nature complexe: définis par des propriétés simples comme leur point d'ébullition.

3.2 Choix des conditions expérimentales

Suite aux expériences réalisées dans un système d'autoclaves cascades à l'Université de Sherbrooke, avec de l'huile d'anthracène, différentes conditions opératoires ont pu être déterminées comme étant favorables à la liquéfaction sur le plan fondamental et technologique (11).

Au prétraitement:

- La transférabilité de suspension de bois est favorisée quand les températures de prétraitement sont de 230 - 250°C.

Au réacteur:

- De bonnes conversions du bois peuvent être obtenues (> 90% de conversions) pour de courts temps de résidence, 5 minutes dans l'intervalle de température entre 300 et 340°C.
- Sous atmosphère inerte (argon) ou sous atmosphère d'hydrogène la conversion n'est pas influencée.

Le début des expériences de prétraitement seul ou de prétraitement et de liquéfaction combinés ont donc été menées en se guidant sur ces conditions préalablement établies dans ce système "cascade".

3.3 Expériences de prétraitement avec l'huile minérale

3.3.1 Choix de solvant

Ce solvant a été choisi parce qu'il se dégrade peu avec la température (jusqu'à 340°C). Comme il s'agit d'un solvant aliphatique neutre, non polaire, il caractérise les solvants à interaction faible avec la biomasse.

3.3.2 Objectifs

Ces expériences ont pour objectifs la mise en marche et l'évaluation du système de recirculation/pompage. C'est avec ce solvant que les expériences de prétraitement thermo-mécano-chimique en vue de produire des suspensions concentrées de bois ont été réalisées.

3.4 Expériences, solvant créosote

3.4.1 Choix de solvant

C'est un solvant du type 3 où 91,4% de son poids a un point d'ébullition entre 205° et 345°C. Il est principalement composé de crésol et d'aromatiques à deux noyaux. Comme son point d'ébullition l'indique, sous des conditions standards de température de liquéfaction et sous pression et avec un soluté d'huile de bois, on peut s'attendre que peu de solvant soit sous forme gazeuse dans le réacteur tubulaire.

3.4.2 Objectifs

Les objectifs de ces expériences sont les suivantes:

- Premiers bilans de matières sur l'unité au complet.
- Premières études de prétraitement des fibres du bois en fonction de la température et du nombre de passes.
- Obtention des premiers résultats de liquéfaction globale; augmentation des températures et temps de résidence si nécessaire.

3.5 Expériences, solvant polyol

3.5.1 Choix de solvant

C'est le type no 1 de solvant. Dans notre cas, nous avons utilisé l'éthylène glycol ($OHCH_2-CH_2OH$, p.é.: 198°C, T_c = 374°C). C'est un solvant très polaire (δ_H = 31,3)[1] (33) dont la capacité d'interaction avec le substrat bois (spécialement la cellulose) devrait être grande. Lorsque la farine de bois est mise en contact avec l'éthylène glycol elle se gonfle, indiquant l'importance de l'interaction bois-solvant, ce qui n'est pas le cas avec le solvant créosote (aucun gonflement n'a été observé).

Ce solvant est pratique aussi sur le plan expérimental, car il ne se vaporisera que très peu aux conditions de températures de liquéfaction standard. Dans la phase du prétraitement, il fournira un meilleur support

---

1. δ_H: paramètre de solubilité indiquant la capacité du solvant à faire des ponts hydrogène.

aux particules en suspension parce qu'étant plus visqueux que la créosote ($\mu_{Eg\ 21°C}$ = 70 cp; $\mu_{créosote,\ 21°C}$ = 21 cp).

3.5.2 Objectifs

- Série d'expériences #1

- Comparer la liquéfaction obtenue avec ce polyol avec la liquéfaction du solvant créosote pour des conditions de prétraitement et de réaction à peu près identiques.
- Obtenir les premiers résultats de prétraitement avec ce nouveau solvant:
  . changement de structure des particules
  . conversion du bois.

- Série d'expériences #2

- Voir l'influence des principaux paramètres de prétraitement (température, gradient de pression à travers la vanne d'homogénéisation, concentration de la suspension) sur la liquéfaction aux températures standards (320 - 340°C).
- Voir l'influence des paramètres de prétraitement sur la qualité du résidu non converti de la section prétraitement et de la section réacteur s'il y a lieu:
  . degré de polymérisation
  . dégradation structurelle
  . digestibilité enzymatique

3.6 Conditions douces de température

3.6.1 Introduction

En diminuant la sévérité des conditions de température, moins d'énergie est requise, de même que de nouveaux types de solvants avec des températures critiques plus faibles que l'éthylène glycol et le créosote peuvent être utilisés. Ces solvants sont aussi plus facile à recycler, leur point d'ébullition étant plus faible. Quelques exemples de ces solvants toujours dérivables du procédé (36).

- Alcools simples (fermentation des sucres)
- Acétone (fermentation des sucres)
- Furfural (hydrolyse des pentoses)

En diminuant la température, on en vient à faire de la liquéfaction fractionnée qui vise à récupérer les constituants du bois pour ensuite les valoriser selon leur nature chimique propre (3).

3.6.2 Choix de solvant - Expériences exploratoires

Différents essais de liquéfaction seront conduits dans un autoclave vibrant dans le but de récupérer la cellulose sous forme d'un résidu solide tout en liquéfiant le plus possible les hémicelluloses et la lignine, en présence de solvants à point d'ébullition plus faible, déjà mentionnés plus haut. Le but est de choisir les solvants et les conditions opératoires les plus propices pour faire ce type de valorisation fractionnée.

3.6.3 Système semi-continu de liquéfaction (P.D.U.)

3.6.3.1 Objectifs

- Conduire des expériences sous des conditions plus douces de température de prétraitement et de réaction (160-220°C) avec l'éthylène glycol. Suite aux résultats de prétraitement précédemment obtenus avec ce même solvant, on espère récupérer la cellulose solide et la lignine et les hémicelluloses sous forme "liquéfiée" peu dégradée.
- Conduire une ou deux expériences avec un solvant autre que l'éthylène glycol sous ces conditions douces d'opération. Le solvant sera choisi suite aux résultats des expériences exploratoires de choix de solvants faites dans l'autoclave vibrant.

3.7 Types de bois

Le bois utilisé pour cette étude est employé par tous les chercheurs canadiens qui travaillent sur la conversion thermique du bois, soit le Populus Deltoïdes, un bois dur. Ce bois a le double avantage de pousser rapidement et d'être peu utilisé commercialement. Sa composition chimique obtenue par analyse thermique sur une base sèche en poids est la suivante:

- cellulose 53,2%
- hémicellulose 28,8%
- lignine 18,0 %

D'autres types de bois ont été testés pour fin de comparaison avec le standard soit le Wapa et l'Eucalyptus, deux bois tropicaux (à pousse rapide). Leur composition chimique (par analyse thermique) est la suivante:

Tableau 2. Composition chimique du Wapa et de l'Eucalyptus

	Wapa*	Eucalyptus**
Cellulose	44,9%	40,7%
Hémicellulose	12,7%	30,0%
Lignine	30,4%	25,6%
Extraits (C_6H_6- EtOH)	11,6%	3,7% ***

* Analyse sur bois brut
** Analyse sur bois extrait à l'eau
*** Extraction à l'eau

Ces bois contiennent beaucoup d'extraits comparativement au Populus Deltoïdes qui en contient en quantité négligeable (1 à 2%). Tous les bois ont été enlevés de leur écorce avant utilisation. La tourbe, qui est un matériel lignocellulosique en décomposition, est aussi testé pour sa capacité à se liquéfier.

CHAPITRE 4

RÉSULTATS

4.1 Conditions élevées de températures au réacteur (320 - 350°C)

4.1.1 Conversion du bois

4.1.1.1 Série avec le solvant créosote

Avec l'huile de créosote, (modèle d'un solvant dérivable des produits de liquéfaction), la conversion ou solubilisation du bois augmente avec l'augmentation de la température (autant au prétraitement 200 - 236°C qu'au niveau du réacteur 320 - 340°C) comme le montre la figure 17. Avec l'huile de créosote, il est possible d'obtenir des conversions du bois presque totales à 340°C avec un court temps de résidence (≈ 4 min), voir tableau 3.

4.1.1.2 Série 1 avec le solvant éthylène glycol

Avec le solvant éthylène glycol, série 1, par contraste avec le solvant créosote, il est impossible d'atteindre des conversions totales du bois, celles-ci plafonnant à 73 -75% pour des températures et temps de résidence identiques et même supérieurs aux expériences employant le solvant créosote, voir figure 18 et tableau 4.

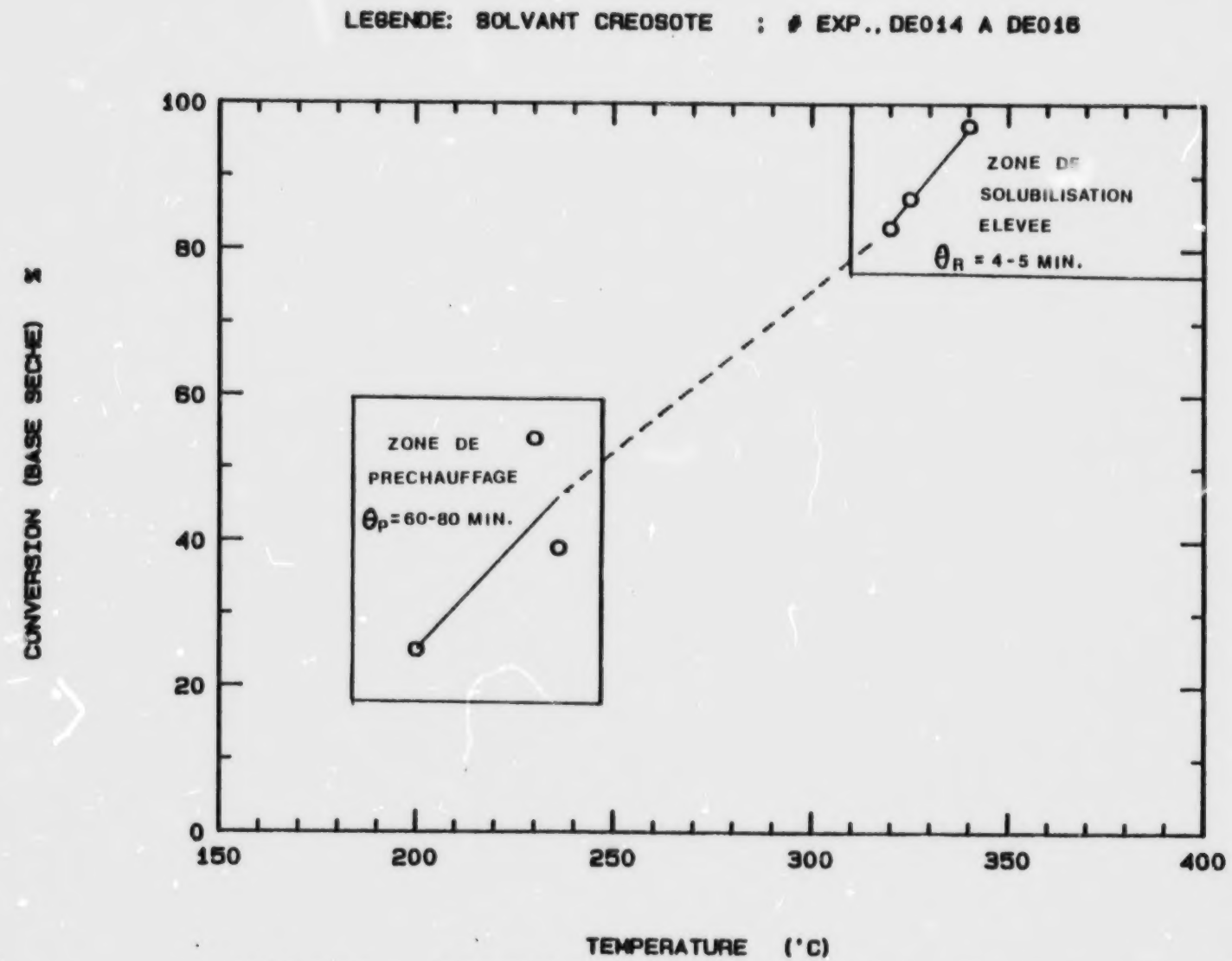


FIGURE 17 . CONVERSION DU BOIS (BASE SECHE) VS TEMPERATURE

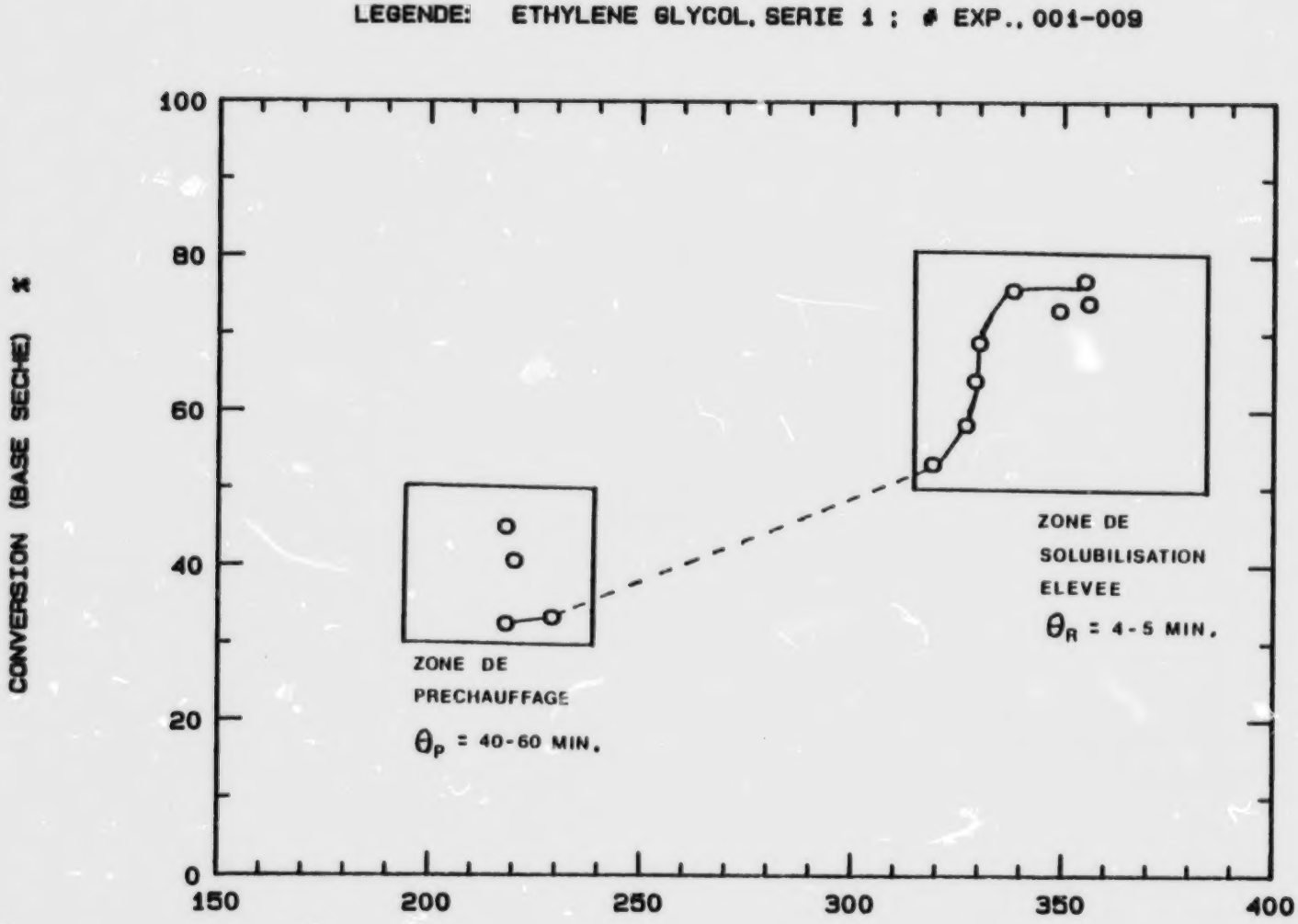


FIGURE 18 . CONVERSION DU BOIS (BASE SECHE) VS TEMPERATURE

Tableau 3. Résultats de conversion à la sortie réacteur en fonction des paramètres opératoires. Série avec le solvant créosote

No expérience	$\tilde{T}_p$ (°C)	$\Delta\tilde{P}_x$ MPa	Conci. % poids (base humide)	Θ_p (min)	$\tilde{T}_R$ (°C)	Θ_r (min.)	Conver. % poids (base sèche)	Commentaires
014	230	12,3 6,0	20,0	60	320	5	83	Bois: Populus Deltoïdes
015	236	4,4 8,1	20,0	55	340	4,1	97	Populus Deltoïdes
016	200	6,2 11,8	9,8	80	325	4,8	87	Populus Deltoïdes

Légende: $Conc_i$: concentration initiale (base: masse totale bois + solvant)

$\tilde{T}_p$: température moyenne du préchauffeur

$\Delta\tilde{P}_x$: gradient de pression indicé du nombre de passes (X)

$\tilde{T}_R$: température du réacteur

Θ_r : temps de résidence (au réacteur)

Θ_p : temps de résidence (au préchauffeur) à $\tilde{T}_p$

Tableau 4. Résultats de conversion à la sortie du réacteur en fonction des paramètres opératoires. Série 1 avec le solvant éthylène glycol

No d'expérience	$\tilde{T}_p$ (°C)	$\tilde{\Delta p}_x$ MPa	Conci. % poids (base humide)	Θ_p min.	$\tilde{T}_R$ (°C)	Θ_r (min)	Conver. % poids (base sèche)	Commentaires
001	222	13,0 7,5	18	46	330	5,0	68,9	Populus Deltoïdes
002	219	13,6 6,5	14	57	319	9,7	53,1	Populus Deltoïdes
003	218	14,4 5,5	10	46	338	5,0	75,7	Populus Deltoïdes
004	218	14,1 4,2	10	41	329	6,1	64,0	Eucalyptus
005	220	12,6 4,1	10	35	327	6,5	58,3	Wapa
006	218	12,8 6,1	12	48	356	4,5	74,0	Tourbe finlandaise
007	220	14,0 6,3	11,7	40	355	5,0	76,9	Wapa
008	229	13,1 5,3	14	45	349	5,5	73,1	Populus Deltoïdes
009	227	12,9 4,2	12	30	339	5,6	75,7	Populus Deltoïdes & filtrat recyclé

Légende: $Conc._i$: concentration initiale (base: masse totale bois + solvant

$\tilde{T}_p$: température moyenne du préchauffeur

$\tilde{\Delta p}_x$: gradient de pression indice du nombre de passes (X)

$\tilde{T}_R$: température du réacteur

Θ_r : temps de résidence (au réacteur)

Θ_p : temps de résidence (au préchauffeur) à $\tilde{T}_p$

Dans cette série d'expériences, deux bois tropicaux, le Wapa et l'eucalyptus ont été utilisés pour comparer avec le bois standard qui est

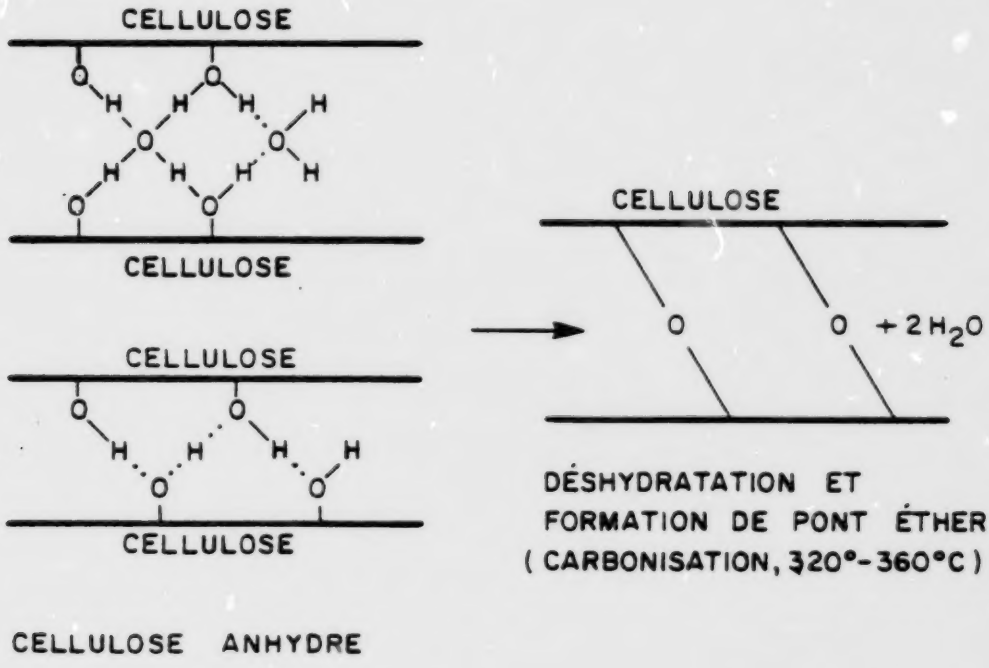
dans notre cas le Populus Deltoïdes (le tremble). La conversion de ces bois tropicaux est à peu près identique au Populus Deltoïdes à haute température et au niveau du prétraitement sauf qu'au niveau du prétraitement (220 - 230°C), l'influence de la plus grande quantité d'extractibles se fait sentir au niveau de la conversion de ces bois tropicaux qui est plus élevée (voir figure 18). La tourbe, du matériel lignocellulosique en décomposition, montre le même degré de conversion à ces hautes températures (356°C).

Des analyses de composition chimique du résidu non-converti (analyses thermiques et humides (α-cellulose)) ont montré qu'il s'agissait d'une cellulose presque pure et presqu'entièrement cristalline, selon les mesures effectuées par rayons-X.

L'éthylène glycol préserve l'intégrité chimique de la cellulose non-convertie tout en évitant la formation de carbone solide ("char"), à ces fortes températures. Ce résultat suggère un rôle stabilisateur de la molécule de glycol vis-à-vis de la chaîne cellulosique. Ce rôle stabilisateur peut être dû à la forte capacité de la molécule de glycol de faire des ponts hydrogène avec la chaîne cellulosique comme le montre sa capacité de pénétrer et de gonfler le bois à température ambiante (observation expérimentale). Le "nouveau complexe" glycol-cellulose ainsi formé, figure 19, stabiliserait la chaîne cellulosique en retardant les phénomènes pyrolytiques ainsi que la formation subséquente de carbone solide ("char").

Ces expériences montrent clairement l'importance des interactions solvants-substrats durant la liquéfaction. L'éthylène glycol est capable de stabiliser la chaîne cellulosique, limitant la conversion du bois, alors

a) Enlèvement de l'eau, cellulose anhydre (X)



b) Déshydratation de la cellulose retardée à 320°-340°C

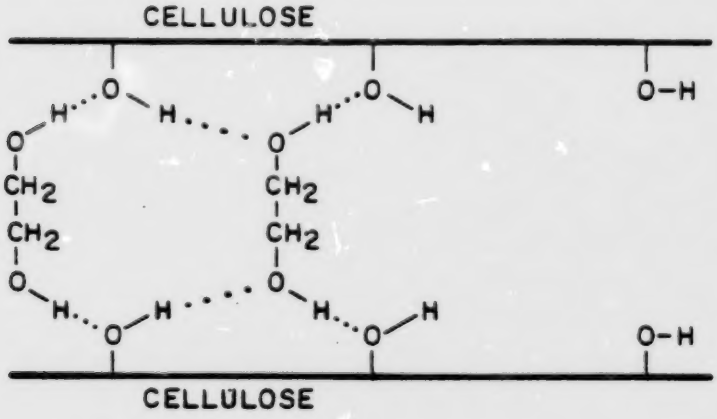


FIGURE 19 .COMPLEXE CELLULOSE-ÉTHYLÈNE GLYCOL ANTICIPÉ .

que le solvant créosote montre une capacité solvolytique supérieure étant capable de convertir le bois dans son entier. Ainsi, on peut affirmer que les phénomènes pyrolytiques ne sont pas les seuls responsables de la liquéfaction du bois.

Aucun catalyseur n'a été employé pour convertir la biomasse (le bois) puisque les solvants employés (ici le créosote) sont capables de convertir solvolytiquement le bois dans son entier. L'emploi de catalyseurs (homogènes et hétérogènes) pourrait aider à accélérer les phénomènes déjà observés. Ils pourraient jouer sur la nature des produits de liquéfaction (huile) ainsi qu'ils pourraient aumgenter la capacité solvolytique de solvants moins performants que le créosote, lesquels seraient quand même intéressants du point de vue procédé parce que, par exemple, ils seraient plus faciles à séparer du matériel liquéfié par distillation. L'emploi de catalyseurs constitue une étude en soi qui n'a pas été réalisée dans le cadre de ce travail.

4.1.1.3 Série 2 avec le solvant éthylène glycol

La deuxième série d'expériences avec l'éthylène glycol avait pour but de vérifier l'importance des différents paramètres de prétraitement sur la conversion du bois au réacteur. Comme on le voit au tableau 5, pour des températures de prétraitement variant de 170 à 250°C, des gradients de pression de 0 - 27 MPa, des concentrations de bois de 4 à 18% avec un nombre à peu près constant d'une dizaine de passes, tous ces paramètres n'ont à peu près aucune influence sur la conversion du bois à la sortie du réacteur et que seule la température (entre 312 et 342°C) a une influence sur la conversion, comme le montre la figure 20. Les résultats de prétraite-

Tableau 5. Résultats de conversion au préchauffeur et à la sortie du réacteur en fonction des paramètres opératoires. Série 2 avec le solvant éthylène glycol (bois: Populus Deltoïdes)

Préchauffeur						Réacteur		
No d'expérience	Conci % poids (base humide)	$\tilde{T}_p$ (°C)	$\tilde{\Delta P}_x$ MPa	Conver. % poids (base sèche)	Θ_p min.	(°C)	(min)	Conver. % poids (base sèche)
014	14	250,8	16,3 9,7	39,4	80	316,0	7,5	56,0
015	14	170,0	15,3 9,8	22,4	80	327,1	6,0	61,8
016	14	216,5	26,3 9,6	37,2	90	321,3	5,4	63,4
017	14	221,7	1,9 10,6	37,6	100	315,6	9,2	59,8
018	18	219,6	16,5 11,5	42,6	95	337,0	4,2	66,8
019	4	218,5	18,2 7,2	37,9	70	342,0	5,8	60,1
013	12	221,6	NIL	41,6	70	312,2	7,0	52,1
012	2	218,6	13,1 9,6	0,0	130	317,7	12,0	48,7
011	2	219,0	11,2 9,2	0,0	110	347,0	4,5	66,3

Légende: $conc_i$: concentration initiale (base: masse totale bois + solvant

$\tilde{T}_p$: température moyenne du préchauffeur

$\tilde{\Delta P}_x$: gradient de pression indicé du nombre de passes (X)

$\tilde{T}_R$: température du réacteur

Θ_r : temps de résidence (au réacteur)

011 et 012: expériences avec la cellulose Tembec

Θ_p : temps de résidence (au préchauffeur) à $\tilde{T}_p$

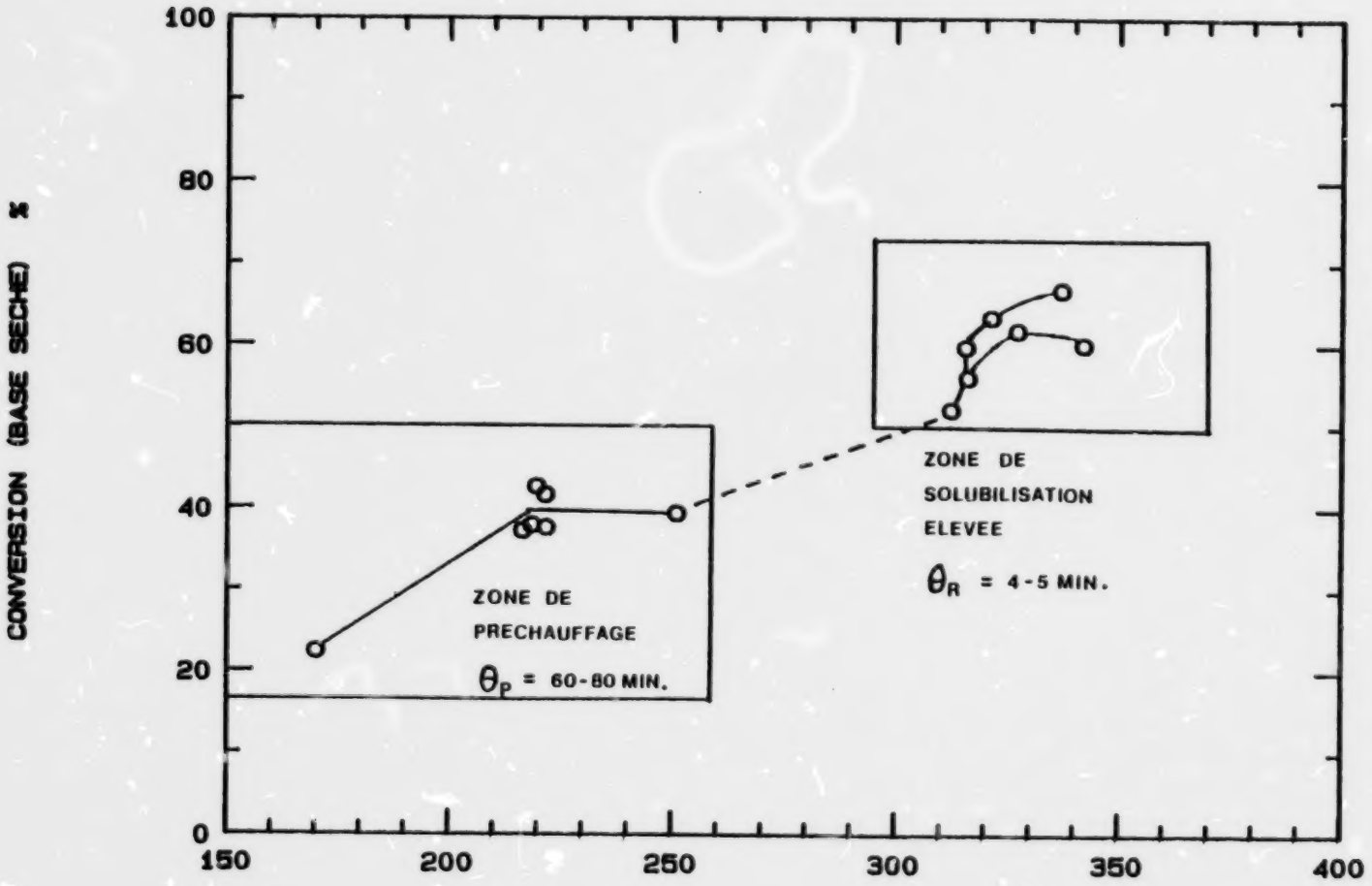


FIGURE 20 . CONVERSION DU BOIS (BASE SECHE) VS TEMPERATURE

ment montrent que la conversion est stable à partir de 220°C jusqu'à 250°C, alors qu'elle baisse pour des températures de 170°C. Comme vu dans la série 1 de l'éthylène glycol, la conversion se stabilise à haute température (320 - 340°C). Le niveau de solubilisation se situe à 63 - 65% soit à 10% en bas du précédent niveau, montrant un écart systématique entre les deux séries d'expérience.

L'écart de solubilisation entre les deux séries d'expériences est peut-être dû au niveau d'oxydation du bois qui serait plus grand et moins bien contrôlé dans le cas de la série 1; une plus grande oxydation favorisant une plus grande solubilisation. La quantité d'eau entrée dans le système peut aussi jouer un rôle important sur la solubilisation, bien que dans ce cas-ci, elle est à peu près égale pour les deux séries d'expériences, voir tableau 6. En conclusion, l'influence du prétraitement mécanique (gradient de pression, concentration) et de l'influence de l'entourage chimique de la cellulose du résidu à être liquéfié (déterminé par le niveau de température de prétraitement) est à peu près négligeable sur la conversion du bois à température élevée (au réacteur). Le type de solvant employé, comme il a déjà été montré, joue un rôle beaucoup plus important à ces températures sur la conversion du bois et probablement sur les produits liquéfiés.

Tableau 6. Quantité d'eau introduite au système pour les séries d'expériences 1 et 2 avec l'éthylène glycol

	Masse d'entrée		Ratio d'entrée
Numéro d'expériences	eau (g)	bois sec (g)	$\frac{\text{m eau} \times 100}{\text{m bois sec}}$
Série 1			
001	0,886	17,04	5,2
002	0,757	13,48	5,6
003	0,618	9,62	6,4
004	0,626	9,62	6,5
005	0,668	9,58	7,0
006	—	—	—
007	0,737	11,20	6,6
008	0,761	13,48	5,6
009	0,761	13,48	5,6
Série 2			
014	0,785	13,52	5,8
015	0,785	13,52	5,8
016	0,785	13,52	5,8
017	0,785	13,52	5,8
018	0,864	17,43	5,0
019	0,482	3,86	12,5

4.1.1.4 Effet du travail mécanique sur la conversion à l'étape du prétraitement

Comme on le voit aux tableaux 7 et 8, la concentration des échantillons pris avant et pendant le travail mécanique varie très peu (à peine de 0,07% dans le cas de l'expérience 019). Ainsi le travail mécanique a peu d'influence sur la conversion du bois celle-ci montrant à peine une légère tendance à la baisse durant le travail mécanique qui dure entre 40 et 60 minutes. Le niveau de la concentration initiale de la suspension, le niveau de température et le niveau du gradient de pression associé au travail mécanique n'a pas non plus d'influence sur la conversion autant pour le solvant créosote que pour le solvant éthylène gylcol.

Les profils de conversion des constituants du bois sont très indicatifs pour savoir ce qui se passe sur le plan chimique durant le prétraitement et durant toute une expérience. Pour un prétraitement typique, comme à la figure 21, à 220°C, pour 100 g de bois sec initial, il reste un peu plus de 60 g de résidu et seulement quelques grammes (2 - 4 g) de lignine et d'hémicelluloses. Le travail mécanique change très peu la masse de lignine et d'hémicellulose, celle-ci étant toutefois quelque peu à la baisse. La masse de cellulose demeure inchangée et constante à environ 53 g. Pour des températures de 170°C et 250°C les mêmes conclusions s'appliquent sauf qu'à 170°C la masse de lignine et d'hémicellulose non-convertie est beaucoup plus importante (respectivement de 12 et 18 g). À la sortie du réacteur où les températures sont plus élevées, la masse de résidu égale la masse de cellulose se situant pour toutes les températures au réacteur (316 à 342°C) entre 32 et 42 g ce qui correspond à des pourcentages de

Tableau 7. Évolution de la concentration de la suspension durant le travail mécanique. Série 1 éthylène glycol et série avec le solvant créosote

No d'expériences	Conci % poids (base humide)	~ Tp °C	~ ΔP MPa	Concentration % poids (nombre de passes)					Conversion % poids (base sèche)
				Numéro d'échantillons					
				1	2	3	4	5	
DECV014	20	230	12,3	10,20 0	9,34 2	9,43 4	8,86 6	—	54,0
DECV015	20	236	4,4	——	13,58 5,4	11,76 11,7	—	—	39,0
DECV016	9,8	200	6,2	8,28 0	7,87 2,7	7,40 7,4	7,17 11,8	—	25,0
001	17,7	222	13,0	12,4 0 0	12,03 2,6	12,1 5,5	11,75 7,5	—	31,0
002	14,0	219	13,6	10,58 0	10,07 1,9	10,16 4,1	9,69 6,5	—	28,0
003	10,0	218	14,4	6,36 0	6,73 1,7	6,73 3,9	6,51 5,5	—	32,4
004	10,0	218	14,1	5,12 0	6,02 1,3	4,19 2,7	5,3 4,0	—	44,9
005	10,0	220	12,6	5,54 0	5,22 1,5	5,94 2,7	5,72 4,1	—	40,5
006	12,0	218	12,8	6,26 0	6,58 2,2	——	——	—	45,0
007	11,7	220	14,0	6,94 0	6,83 0	6,71 2,5	6,60 6,3	—	40,0
008	14,0	229	13,1	8,87 0	9,04 0	8,94 1	8,95 3,2	9,6 5,3	33,2
009	14,0	227	12,9	8,80 0	10,62 1,1	10,09 4,2	—	—	25,1

Tableau 8. Évolution de la concentration de la suspension durant le travail mécanique. Série II solvant éthylène glycol

No d'expériences	Conci % poids (base humide)	~ Tp °C	~ ΔP MPa	Concentration % poids (nombre de passes)					Conversion % poids (base sèche)
				Numéro d'échantillons					
				1	2	3	4	5	
014	14	250,8	16,3	8,57 0	8,48 0	8,18 2,6	9,46 5,0	7,54 9,7	39,4
015	14	170,0	15,3	10,61 0	10,60 0	10,39 2,3	10,42 4,4	10,47 9,8	22,4
016	14	216,5	26,3	8,39 0	8,51 0	8,85 1,7	8,60 3,5	8,13 9,6	39,9
017	14	221,7	1,9	9,51 0	8,53 0	8,46 4,7	8,42 10,6	—	37,6
018	18	219,6	16,5	10,45 0	10,09 2,3	10,13 2,3	10,16 5,3	9,61 11,5	42,6
019	4	218,5	18,2	2,47 0	2,40 0	2,40 3,6	2,41 7,1	—	37,9
013	12	221,6	NIL	6,77 0	—	—	—	—	41,6
012	2	218,6	13,1	1,93 0	—	—	—	—	0,0
011	2	219,0	11,2	1,93 0	—	—	—	—	0,0

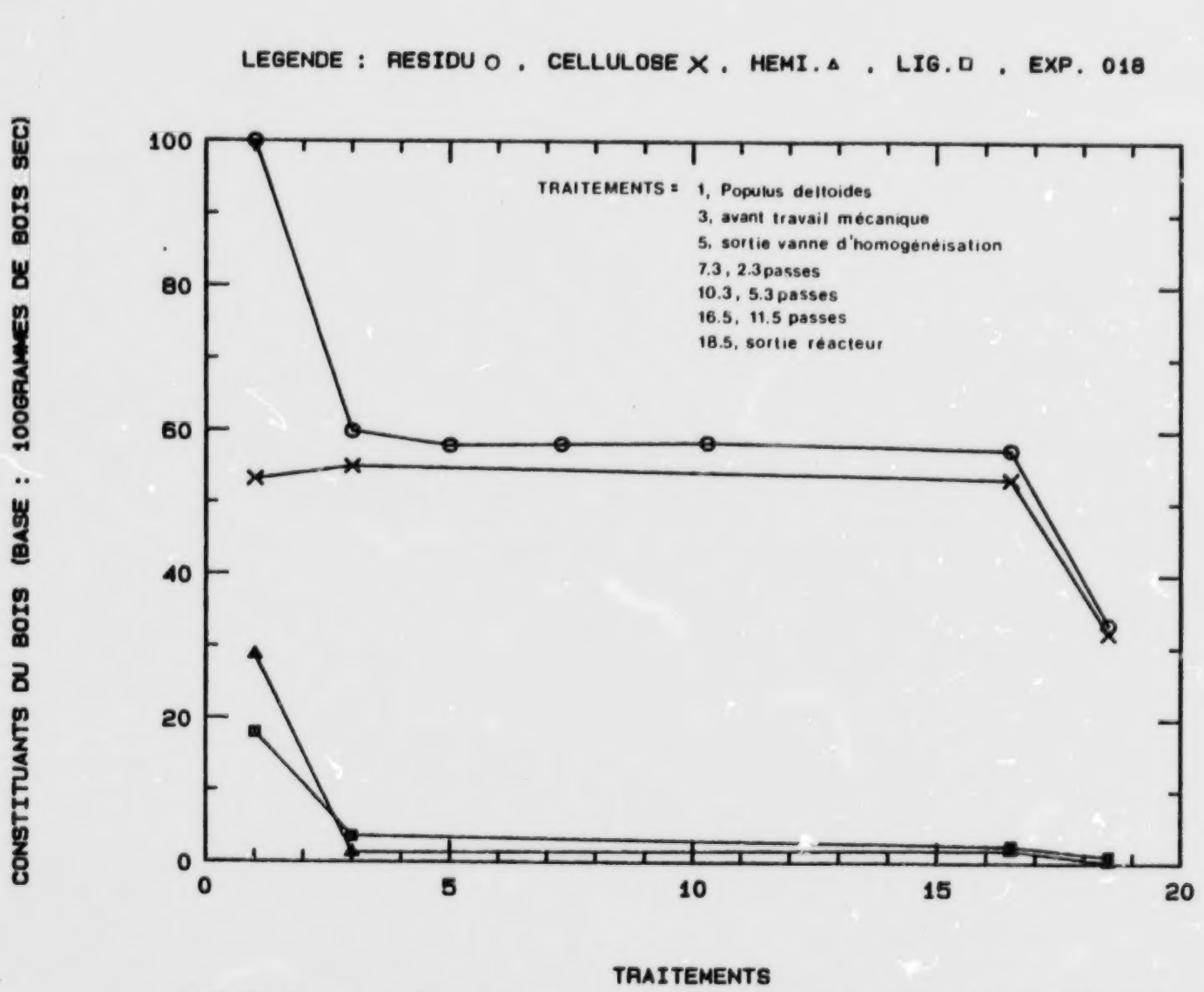


FIGURE 21. PROFIL DE CONVERSION DES CONSTITUANTS VS TRAITEMENTS

récupération de la cellulose de 60 et 79%. La masse de lignine et d'hémicellulose est presqu'à un niveau nul ayant encore diminué par rapport à son niveau au prétraitement. Le bilan de la conversion de chacun des constituants est résumé au tableau 9, alors qu'il est représenté graphiquement à la figure 22.

À la figure 22, le point 015 qui représente la zone de faible conversion (conversion < 20 - 25%) est suspecte, puisqu'il ne suit pas le mouvement des autres données et qu'il représente un enlèvement presque parfait des hémicelluloses ce qui est plutôt étrange puisque les premiers enlèvements des hémicelluloses sont aussi accompagnés par l'enlèvement de la lignine (figure 61, section 4.2.3). Comme il est le seul point dans cette zone et comme le bilan de masse dont il représente est très mauvais (44,5 g de cellulose au lieu de 53,2 g de cellulose initiale qui ne se converti pas à ces températures), il ne sera pas considéré comme une donnée significative au bilan de basse. La figure 23 est celle qui sera gardée pour représenter le bilan de masse.

Le niveau du rapport lignine/carbohydrate pour des conversions inférieures à 25% est bien représenté sur cette figure même s'il n'y a qu'un seul point sur le graphique pour le déterminer puisque le même niveau est rapporté pour d'autres séries d'expériences (figure 61, section 4.2.3).

Une expérience de liquéfaction faite sans travail mécanique (expérience 013, tableau 9), montre que les conversions au préchauffeur 013-01, et au réacteur 013-02 sont comparables aux expériences avec travail mécanique, montrant encore une fois que le travail mécanique, avec ce type

Tableau 9. Bilan de masse sur les constituants du résidu cellulosique

Échantillons	Conversion (%) (X)	Masse de résidu (g) (100-X)	Cellulose (g)	lignine (g)	hémicellulose (g)	Lignine ×100 / cell.+hémi
Pdeltoïdes	0	100	53,2	18,0	28,8	22,0
014-01	36,6	63,4	53,2	5,1	5,1	8,7
014-05	39,4	60,6	53,2	2,9	4,4	5,0
014-06	56,0	44,0	41,2	1,3	1,5	3,0
015-01	21,6	78,4	44,1	17,9	16,5	29,5
015-05	22,4	77,6	51,8	9,9	15,9	14,6
015-06	61,8	38,2	35,8	2,0	0,4	5,5
016-01	38,0	62,0	47,9	6,1	8,0	11,0
016-05	39,9	60,1	59,1	1,0	0,0	1,7
016-06	63,4	36,6	35,5	1,1	0,0	3,1
017-01	29,7	70,3	59,5	5,8	4,9	9,0
017-04	37,6	62,4	55,5	4,6	2,3	8,0
017-05	59,8	40,2	38,7	0,9	0,6	2,3
018-01	40,1	59,9	55,0	3,6	1,3	6,4
018-05	42,6	57,4	53,3	2,4	1,8	4,4
018-06	66,8	33,2	32,0	1,0	0,2	3,1
019-01	36,1	63,9	56,0	3,5	4,4	5,8
019-04	37,6	62,4	56,9	2,0	3,4	3,3
019-05	60,1	39,9	36,7	0,0	3,2	0,0
013-01	41,6	58,4	56,5	0,8	1,1	1,4
013-02	52,1	47,9	47,9	0,0	0,0	0,0

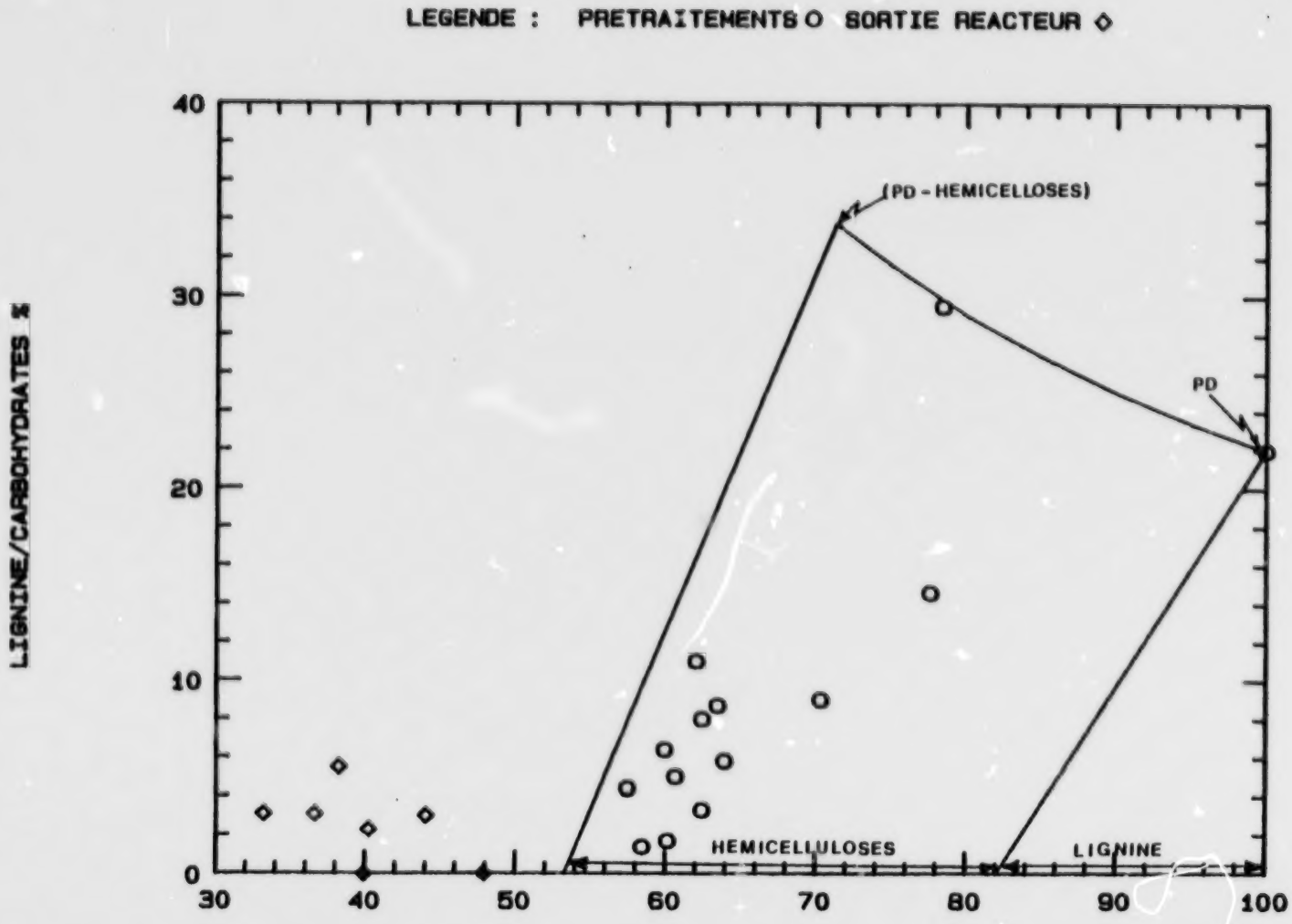


FIGURE 22. BILAN SUR LES CONSTITUANTS DU BOIS (DIAGRAMME DE ROSS) 014-019

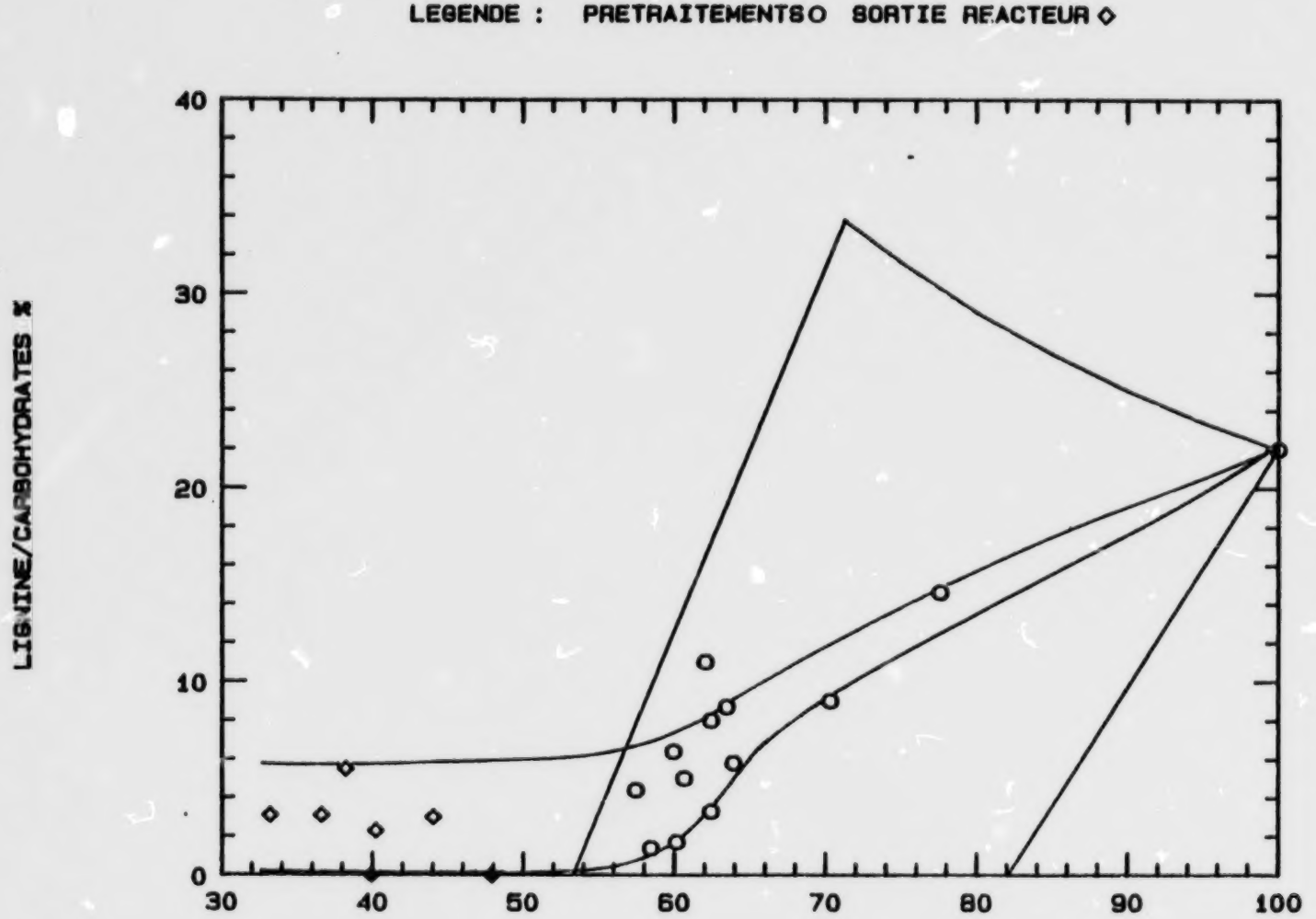


FIGURE 23. BILAN SUR LES CONSTITUANTS DU BOIS (DIAGRAMME DE ROSS) 014-019

de réacteur (long temps de préchauffage), a peu d'effets sur la conversion et en conséquence la solubilisation des constituants du bois.

En conclusion, le travail mécanique a une influence négligeable sur la composition chimique du résidu au prétraitement. Tout au plus une légère diminution du contenu en lignine et en hémicellulose est-elle observée qui peut aussi ne pas être due au travail mécanique, par exemple, qui peut être due à la stabilisation des processus de dégradation et de diffusion du matériel à travers les parois cellulaires ayant lieu durant la période de travail mécanique, dont la majeure partie de ces phénomènes a eu lieu pendant la période de chauffe (90 à 120 min) avec le solvant seul.

Il semble que le solvant seul est efficace à pénétrer le solide et à en ressortir avec le matériel liquéfié (grâce à ses capacités de gonflements du bois) ou encore que la période de préchauffage de la suspension est suffisamment longue pour permettre à tous les phénomènes de se passer (dégradation et migration du matériel), le travail mécanique induit par la vanne d'homogénéisation arrivant en quelque sorte trop tard. Il est possible aussi que les deux effets se produisent en même temps.

4.1.2 Caractérisation du solide

4.1.2.1 Homogénéisation des particules de bois

Le bois qui est traité dans le système est introduit sous forme de "farine" ou de poudre. La dimension de particules varie de 35 à 57 µm pour le diamètre et de 130 à 195 µm pour la longueur, tableau 10. Le facteur d'élongation (ratio longueur/diamètre) varie de 2,8 à 3,7 indiquant

Tableau 10. Diamètre et longueur initiale des particules avant travail mécanique

Numéro d'expérience	Diamètre initial ($\bar{d}30$) (μm)	Longueur initiale ($\bar{L}30$) (μm)	Facteur d'élongation $\frac{\text{longueur initiale}}{\text{diamètre initial}}$
DECV014	35	130	3,7
001-01	45	146	3,2
003-01	54	195	3,6
008-01	57	160	2,8
008-02 sortie de la vanne d'homogénéisation	18	238	13,2

une nature à peine fibreuse des particules. Les particules introduites au système sont donc très petites dont au-delà de 80% de celles-ci ont un diamètre équivalent au diamètre d'une fibre de bois ≈ 20 µm, figures 24 et 26. Cette petite taille favorise sans doute une meilleure pompabilité du système quoique plus coûteuse à préparer. Ces dimensions seront considérées comme très près de celles du bois frais initial lequel est mis en "farine", puis introduit au système pour être ensuite préchauffé jusqu'à la température de prétraitement, puis ensuite recirculé (sans travail mécanique) jusqu'au rétablissement de la température de consigne au préchauffeur.

Une fois la suspension stabilisée à la température de prétraitement au préchauffeur, le travail mécanique débute avec le passage de la suspension au travers de la vanne d'homogénéisation. À la sortie de la vanne, la suspension ressemble à une pâte non fluide qui sédimente moins que la suspension fraîche d'entrée (tel qu'observé durant la prise d'échantillons). À ce moment, le diamètre des particules de bois passe de 57,3 à 17 µm alors que la longueur de ces dernières passe de 160 à 230 µm comme le montre les histogrammes représentant les particules à l'entrée et à la sortie de la vanne pour l'expérience 208, voir figures 24-25 et 27-28. La distribution de diamètres (figures 24 et 25) devient plus étroite, plus homogène, dont le diamètre moyen 17,6 µm, est équivalent au diamètre moyen des fibres de bois (≈ 20 µm). La vanne d'homogénéisation divise donc les grosses particules présentes en leurs constituants élémentaires, c'est-à-dire, en fibres. L'efficacité de la vanne à produire des fibres est presque de 100% puisqu'à la sortie, jusqu'à 96% des particules ont un diamètre moyen de 20 µm (figure 25). L'augmentation de la longueur moyenne des particules corrobore le phénomène de défibration, celui-ci produisant un

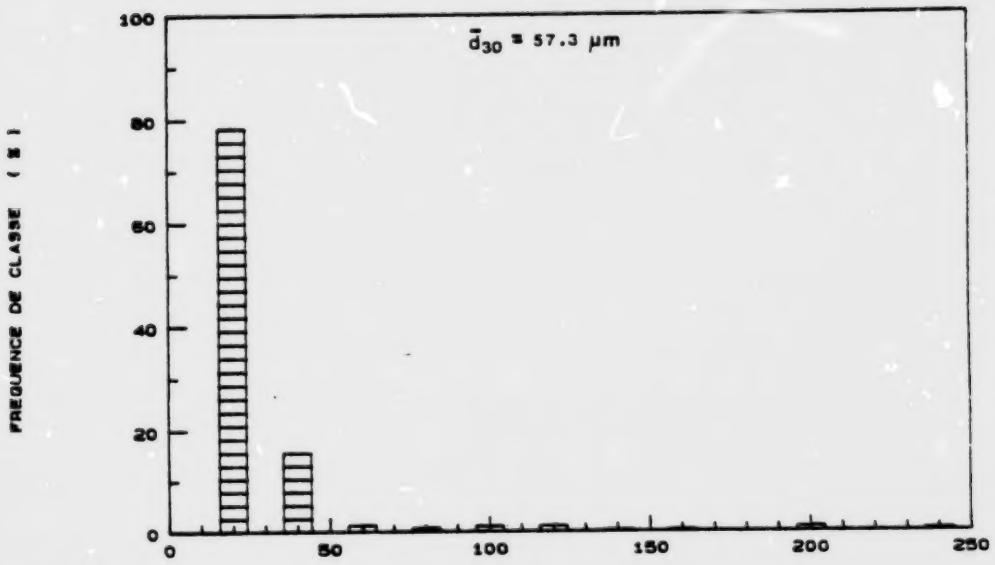


FIGURE 24. DIAMETRE DES PARTICULES AVANT TRAVAIL MECANIQUE (008-01)

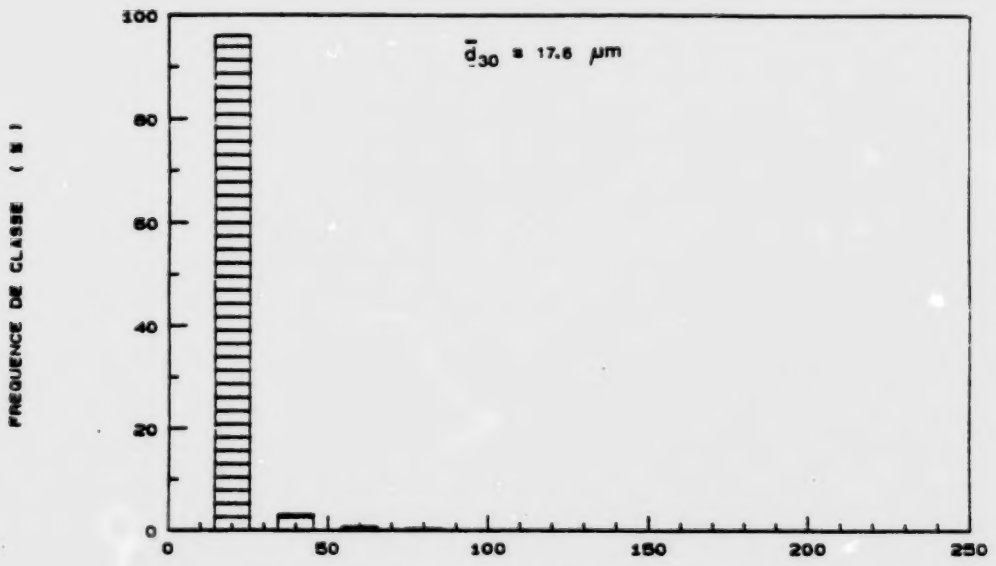


FIGURE 25. DIAMETRE DES PARTICULES, SORTIE DE LA VANNE (008-02)

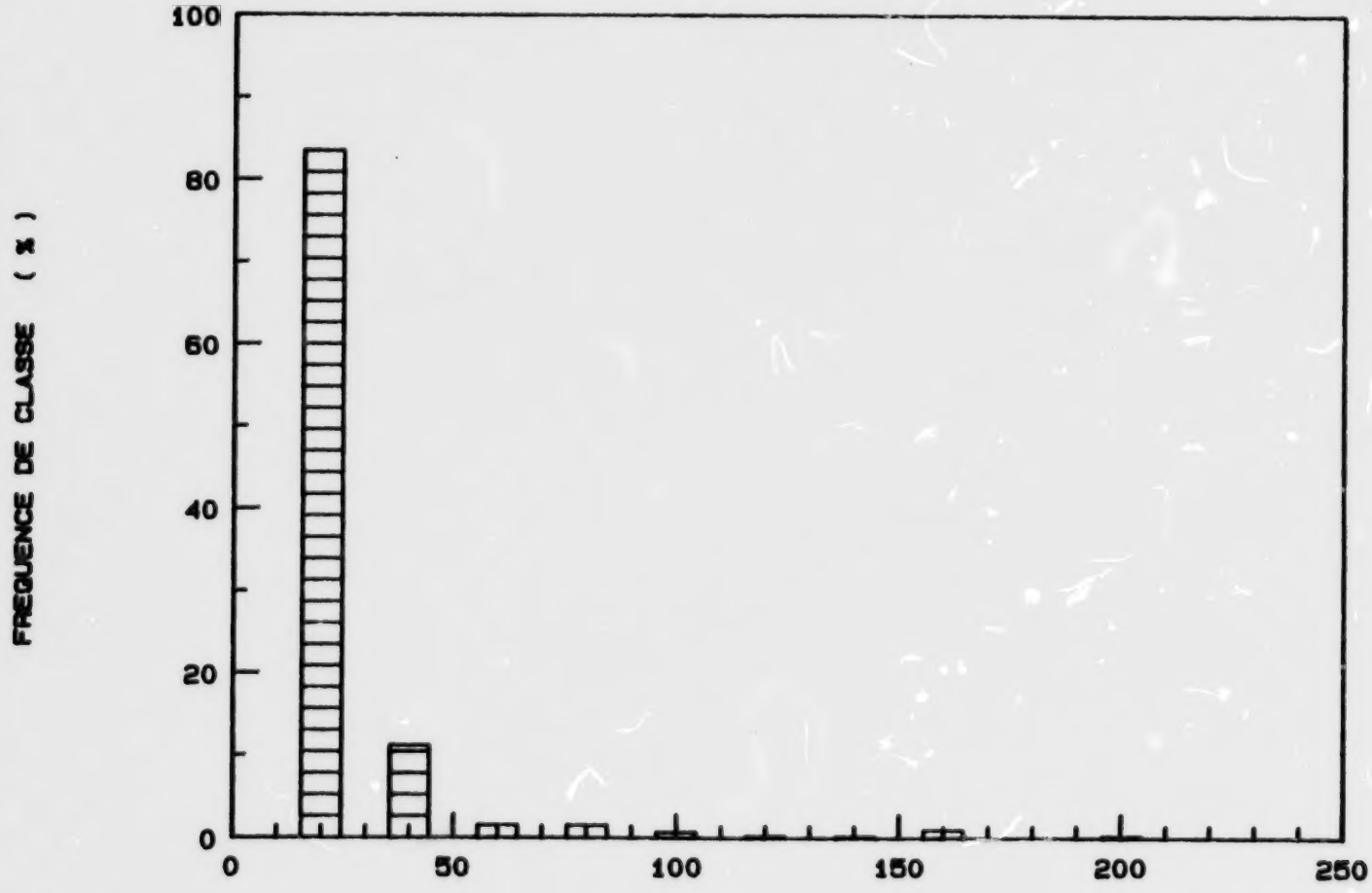


FIGURE 26. DIAMETRE DES PARTICULES AVANT TRAVAIL MECANIQUE (001-01)

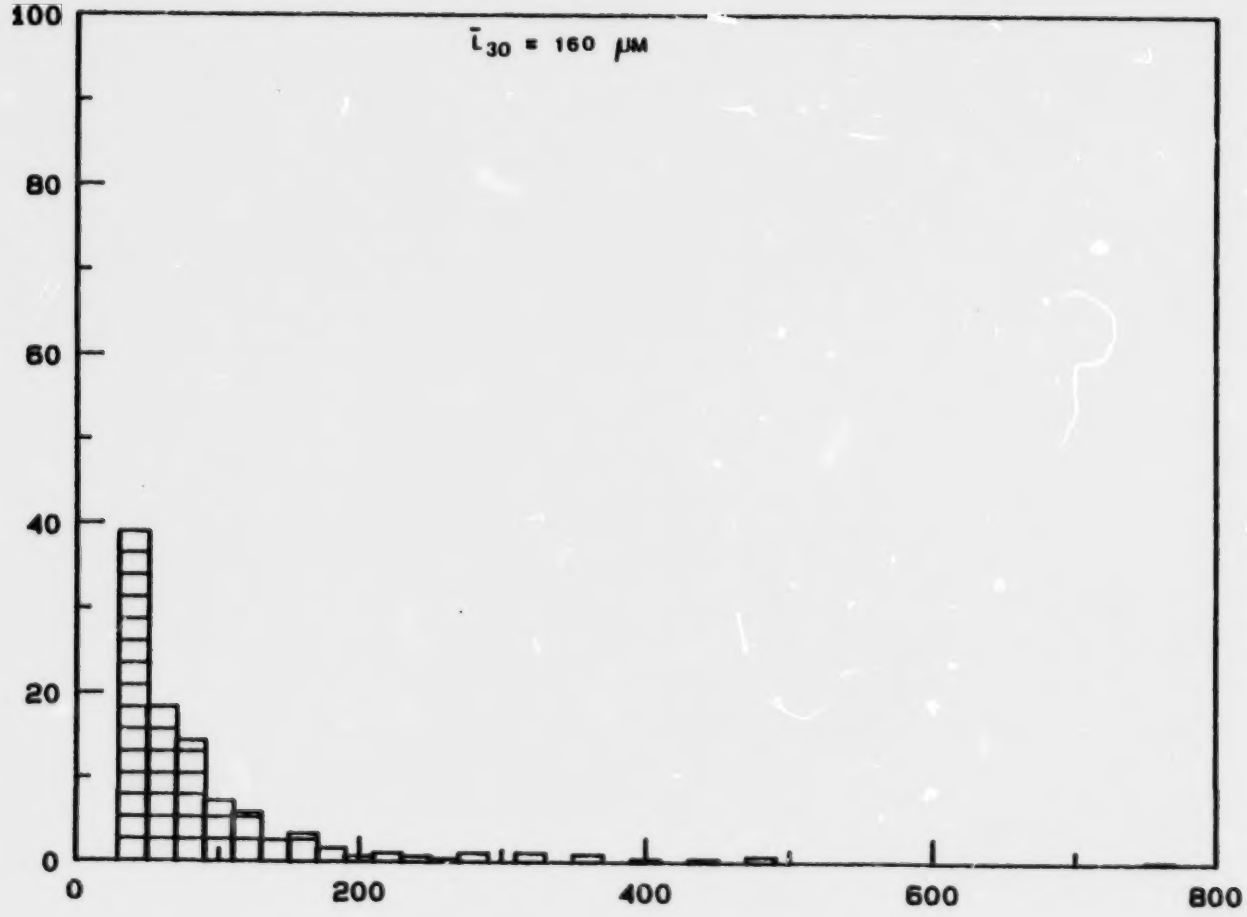


FIGURE 27. LONGUEUR DES PARTICULES AVANT TRAVAIL MECANIQUE (008-01)

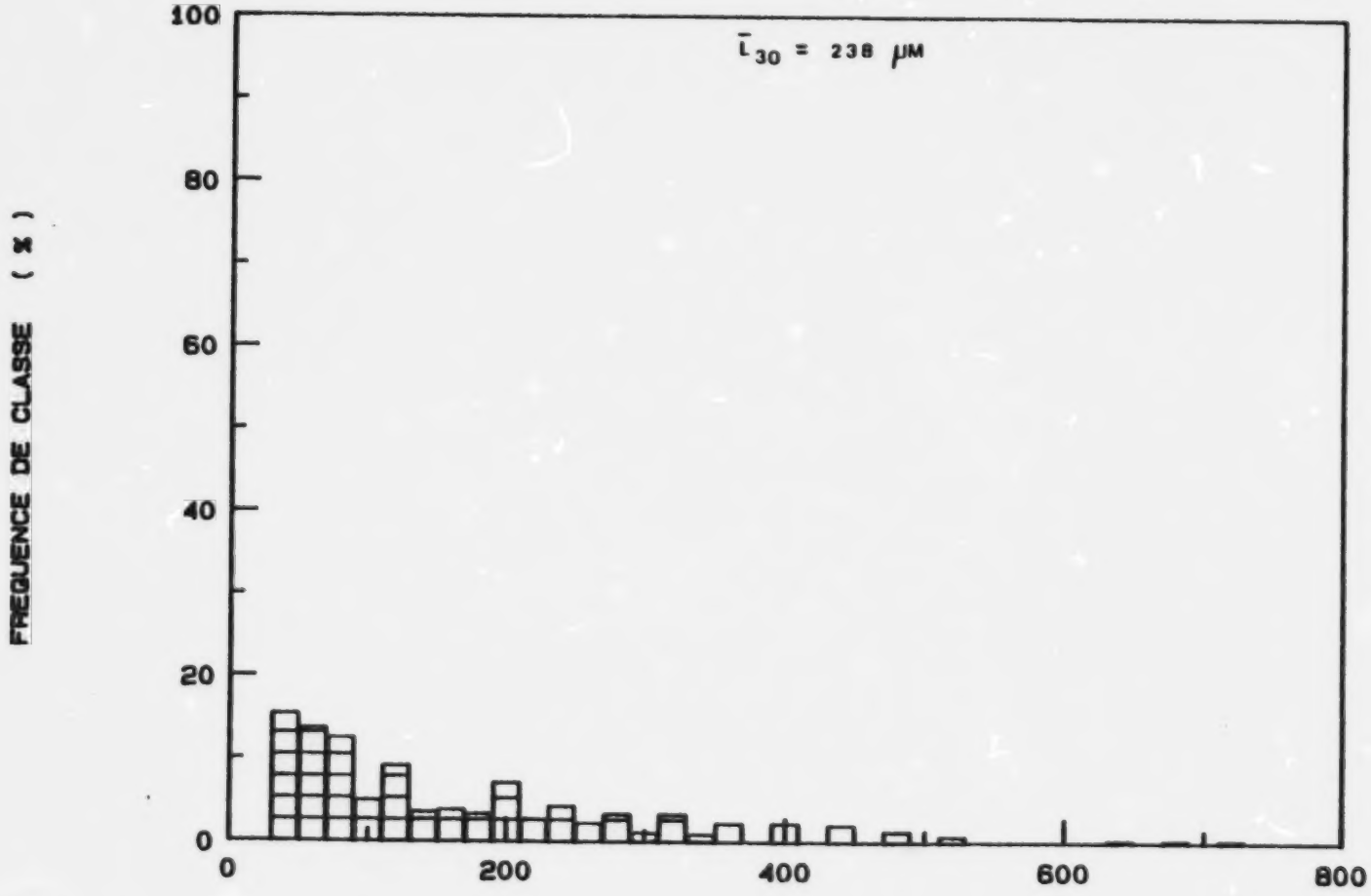


FIGURE 28. LONGUEUR DES PARTICULES (SORTIE DE LA VANNE , SV) (008-02)

nombre plus grand de longues particules. La pompabilité d'une telle suspension s'en trouve améliorée parce que les particules qui la constituent sont plus fines et forment une pâte plus homogène qui sédimente moins. Sous de telles conditions: consistance de suspension améliorée (en présence de solubilisation partielle du bois au préchauffeur), le système est capable de pomper des suspensions jusqu'à 30%, en concentration (poids/poids) bien au-delà donc de la limite de pompabilité de la farine de bois dans l'eau à 8% (voir section 1.2.1)

La suspension passée dans la vanne est continuellement retournée au préchauffeur où elle est remélangée à la suspension initiale non encore traitée. Des échantillons du mélange obtenu au préchauffeur (et non uniquement à la sortie de la vanne) sont pris en cours de travail mécanique lequel est considéré comme terminé après environ 10 passes. La taille des particules de ces échantillons est ensuite mesurée (par microscopie optique). Un exemple typique de l'évolution de la taille des particules en cours de travail mécanique est bien représentée à la figure 29 (expérience 001, série no 1 avec le solvant éthylène gylcol). Avant que le travail mécanique ne débute (à 0 de passes sur la figure 29), on considère que la longueur et le diamètre des particules est à peu près équivalent au bois frais. La distribution des diamètres (figure 26), indique qu'il existe des particules jusqu'à 200 µm de diamètre alors que l'échantillon contient jusqu'à 80% de particules de diamètres de 20 µm. Une photographie telle qu'indiquée à la figure 30 permet d'avoir une idée qualitative sur la dimension de ces particules où quelques-unes ont des diamètres suffisamment larges pour être constituées de plusieurs fibres. Après 2 ou 3 passes de travail mécanique, la longueur des particules augmente et le diamètre diminue indiquant que la défibration est en cours. Après 5,5 passes, la lon-

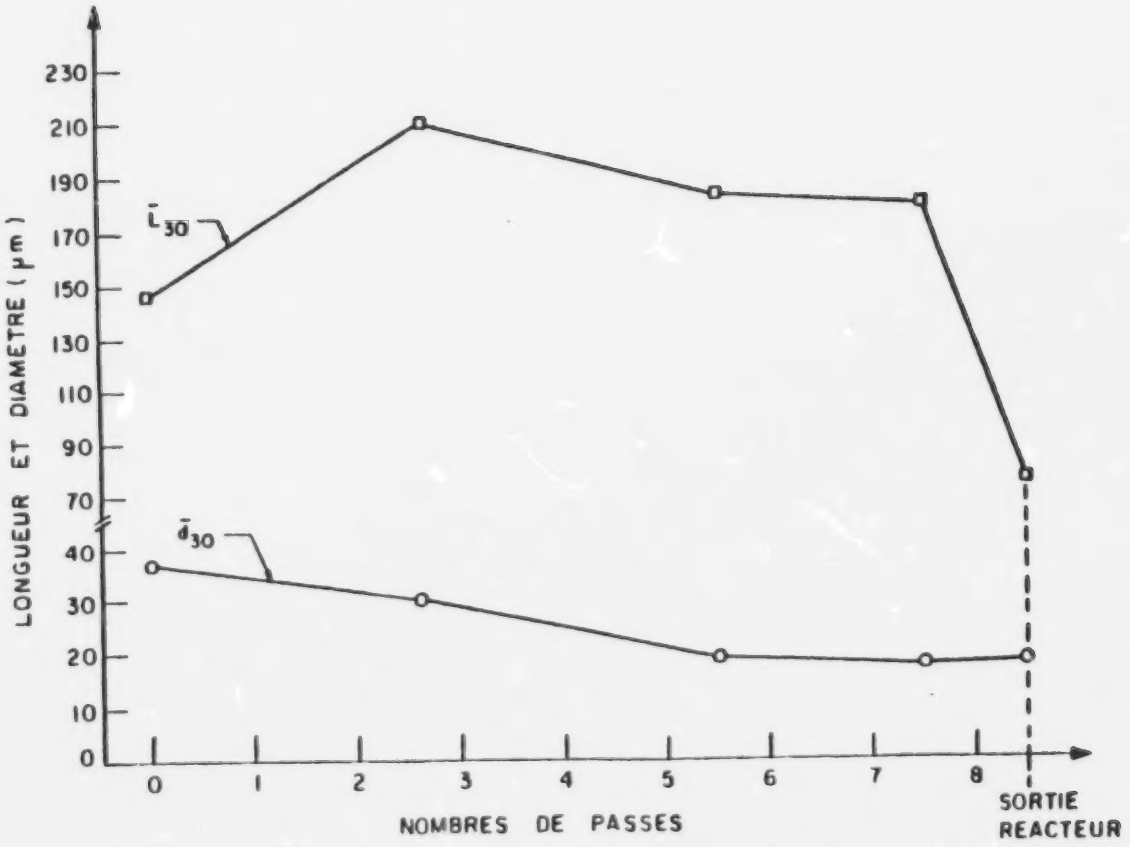


Figure 29. DIAMÈTRES ET LONGUEURS ($\bar{d}_{30}$, $\bar{L}_{30}$)
VS
NOMBRE DE PASSES (LBPDDECV001-0484)

Figure 30. Désagrégation fibreuse (avant défibration)

Figure 31. Désagrégation fibreuse
(après défibration)
7,5 passes

gueur diminue légèrement alors que le diamètre (à 14 µm) devient à peu près équivalent à celui d'une fibre (≈ 20 µm) laissant croire que tout le mélange de la suspension est maintenant défibré. Cela est le cas, puisqu'au point suivant (après 7,5 passes) le diamètre demeure quasi inchangé à 14 µm.

La distribution des diamètres des particules après 5,5 passes (figure 32), montre que l'échantillon est composé essentiellement de particules fibreuses (97,5% des particules avec un diamètre de 20 µm): la défibration étant terminée après 5,5 passes. La distribution des diamètres après 2,5 passes et avant travail mécanique est plus large alors que de 84 à 92% des particules ont un diamètre de 20 µm (figures 26 et 33). À la figure 31, on peut visualiser ces particules obtenues après 7,5 passes de travail mécanique celles-ci étant composées essentiellement de fibres. La diminution de la longueur durant le travail mécanique indique que les fibres sont cassées dans le sens transversal. Cet effet est moins prononcé toutefois que la diminution du diamètre (défibration) (figure 29). Le dernier point de cette figure 29, est celui qui représente les particules qui ont passé au réacteur, c'est-à-dire, celles qui ont subi une élévation de température (autour de 320°C). Ainsi, l'effet du réacteur est celui qui produit le plus grand changement sur la taille des particules, leur longueur diminuant de moitié, le diamètre quant à lui demeure à peu près constant.

Maintenant que les phénomènes structuraux sont connus à partir de cette expérience modèle (001), il est intéressant de les comparer sous quelques variations avec d'autres expériences. Le facteur d'élongation (figure 34), ainsi que le pourcentage des particules inférieur à 40% (fi-

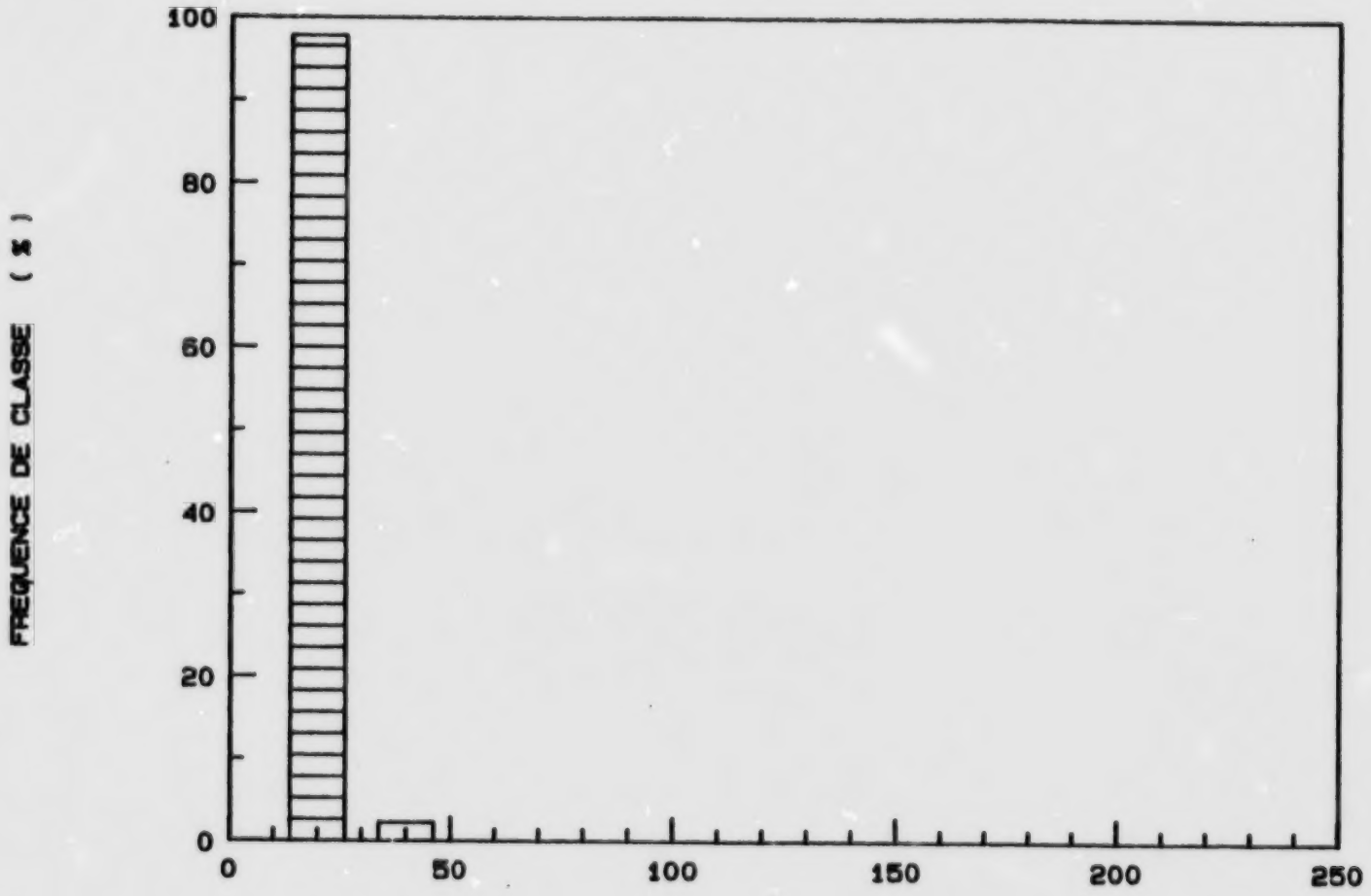


FIGURE 32. DIAMETRE DES PARTICULES APRES TRAVAIL MECANIQUE (001-03, 5.5 PASSES)

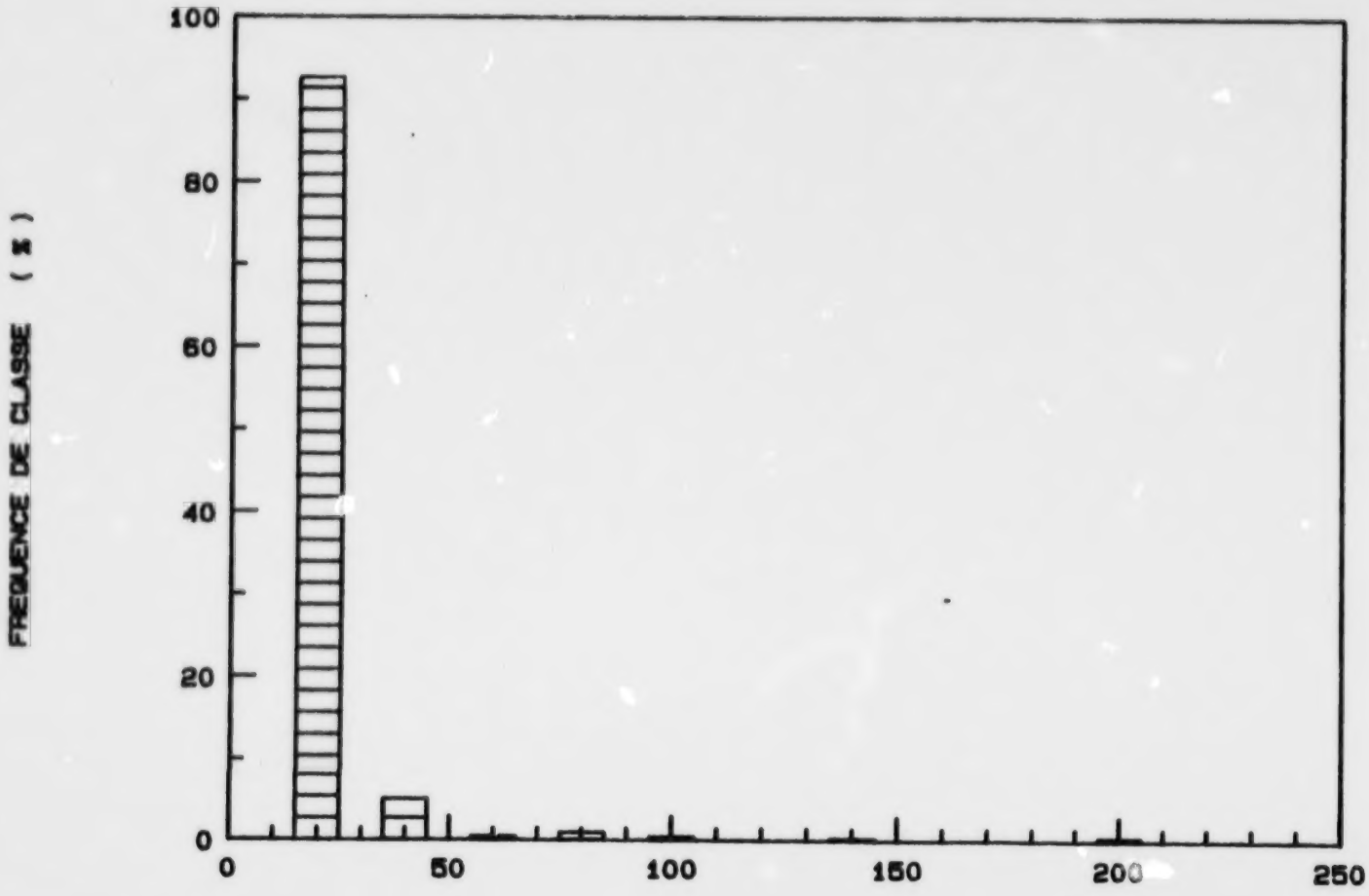


FIGURE 33. DIAMETRE DES PARTICULES APRES TRAVAIL MECANIQUE (001-02, 2.5 PASSES)

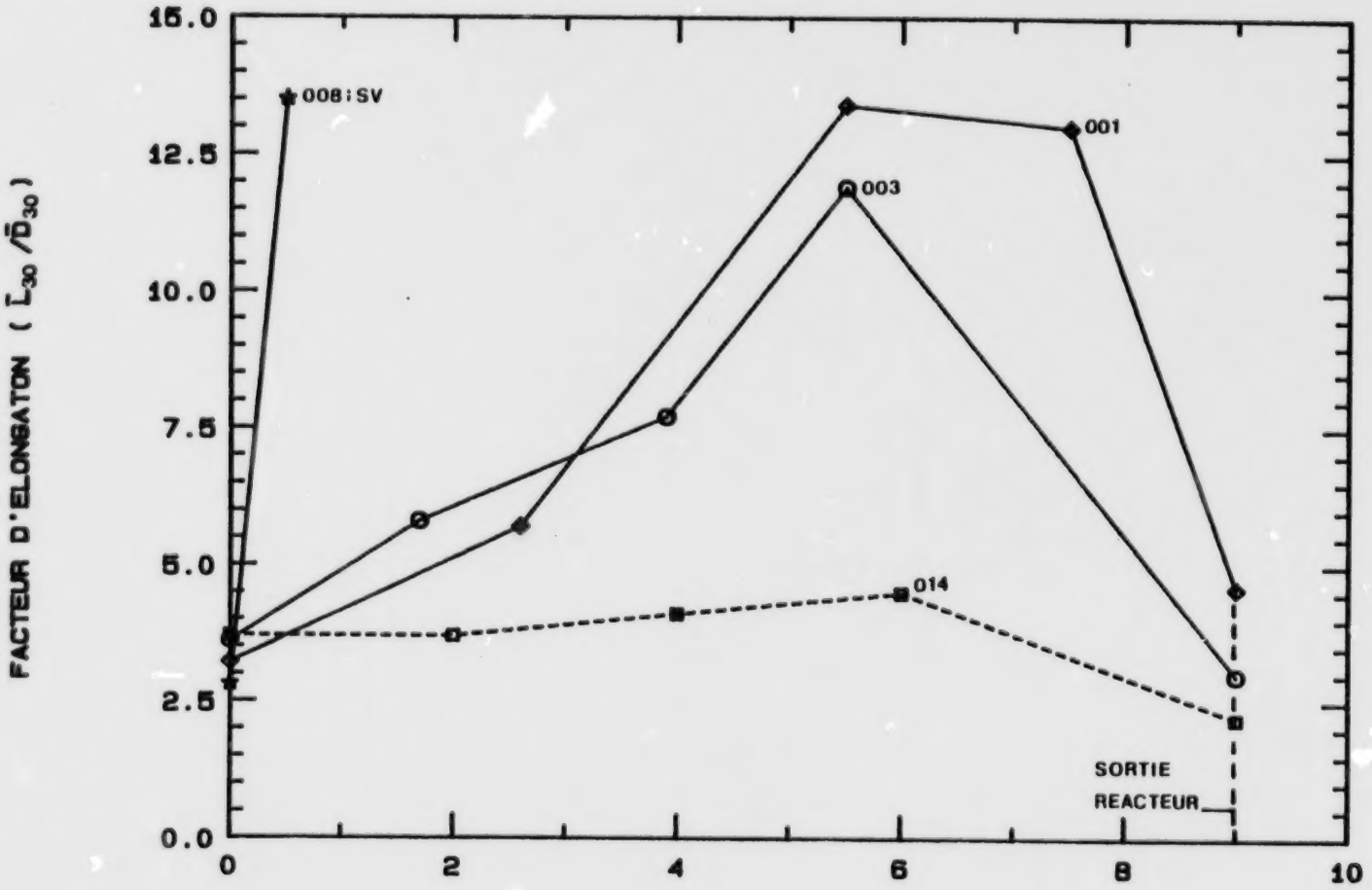


FIGURE 34 . FACTEUR D'ELONGATION VS NOMBRE DE PASSES

gure 35), permettent de voir qu'une autre expérience (003) avec l'éthylène glycol se comporte de la même manière que l'expérience 001, les conditions de prétraitement étant à peu près les mêmes (sauf une concentration plus faible: 10 au lieu de 18%). Toujours sur les mêmes figures, la défibration avec le solvant créosote va beaucoup moins loin ($\bar{L}30/\bar{d}30$ et d < 40 µm sont plus petits), les conditions opératoires étant toutefois différentes, la température étant plus élevée: 230°C au lieu de 220°C, alors que le Δp est légèrement plus faible: 12,3 au lieu de 14,4 MPa). Il n'est pas prouvé si le solvant a un effet majeur sur la défibration, mais les résultats tendent vers cette direction. Dans ce cas-ci, le solvant créosote favoriserait beaucoup moins la défibration que ne le ferait l'éthylène glycol. De plus, le facteur d'élongation ($\bar{L}30/\bar{d}30$) et le nombre de particules dont le diamètre est inférieur à 40 µm (d < 40 µm) viennent montrer, comme nous l'avait montré auparavant l'histogramme de la distribution des diamètres (figure 25), que la vanne d'homogénéisation est un outil très efficace pour défibrer les grosses particules.

Conclusion

En conclusion, le bois est introduit au système sous forme de "farine". Les particules sont de petites dimensions: diamètre moyen, 35 à 57 µm et longueur moyenne, 130 à 195 µm. Quatre-vingts pour cent de ces dernières ont des diamètres équivalents à celui des fibres de bois (≈ 20 µm). Cependant, l'apparence de ces particules est à peine celle d'une fibre, le facteur d'élongation n'étant que de 2,8 à 3,7.

LEGENDE : ETHYLENE GLYCOL/ 001; 003; 008, SV CREOSOTE/ 014

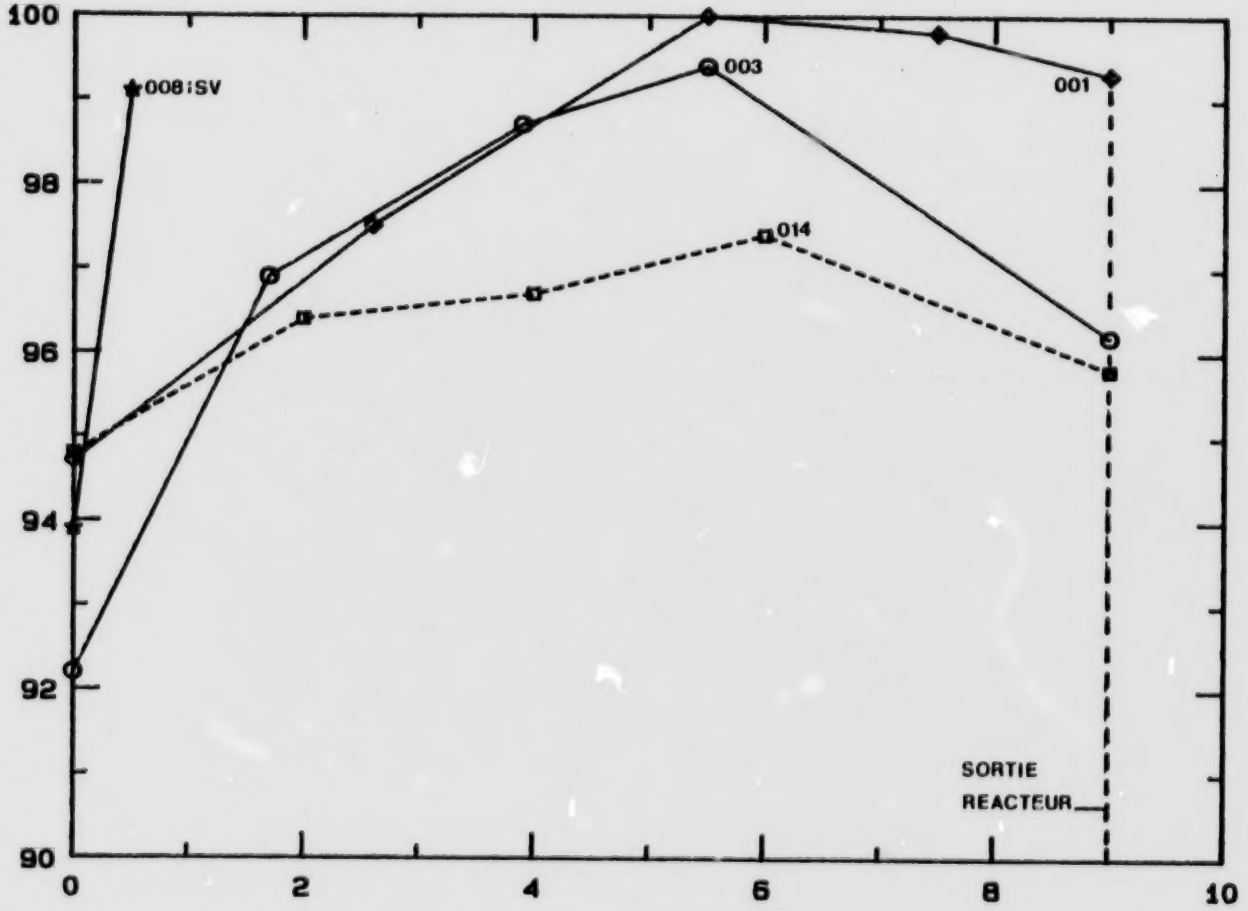


FIGURE 35 . DIAMETRE VS NOMBRE DE PASSES (D<=40MICRONS)

La vanne d'homogénéisation défibre les particules en suspension lesquelles forment une pâte plus consistante qui sédimente moins. Cette consistance de suspension améliorée associée à une solubilisation partielle de la lignine et des hémicelluloses permettent d'atteindre des limites de pompabilité allant jusqu'à 30% en poids. L'efficacité de la vanne à défibrer est presque de 100% puisqu'à la sortie de la vanne, on retrouve jusqu'à 96% des particules avec un diamètre moyen équivalent à celui d'une fibre (= 20 µm) faisant d'elle un moyen approprié au prétraitement du bois.

La défibration ou l'homogénéisation de 8 à 10 litres de suspension de bois par recirculation au travers de la vanne nécessite de 5 à 6 passes pour que la défibration soit complétée sur toutes les particules. Quoique non prouvée expérimentalement avec les résultats en moins, ceux-ci tendent cependant à montrer que le type de solvant influence la capacité de défibration; dans ce cas-ci le créosote serait beaucoup moins efficace à défibrer que l'éthylène glycol.

4.1.2.2 Dépolymérisation d'un des constituants majeurs du bois: la cellulose

La mesure du degré de polymérisation (DP) de la chaîne cellulosique des particules ou fibres résiduelles permet de les caractériser. Le DP des fibres cellulosiques des pâtes et papier, par exemple, doit être au-dessus de 700 pour donner une meilleure résistance à la fibre.

Comme l'indique la figure 36, le degré de polymérisation de la cellulose contenue dans le bois varie peu (P = 1 000 - 1 300) pour des

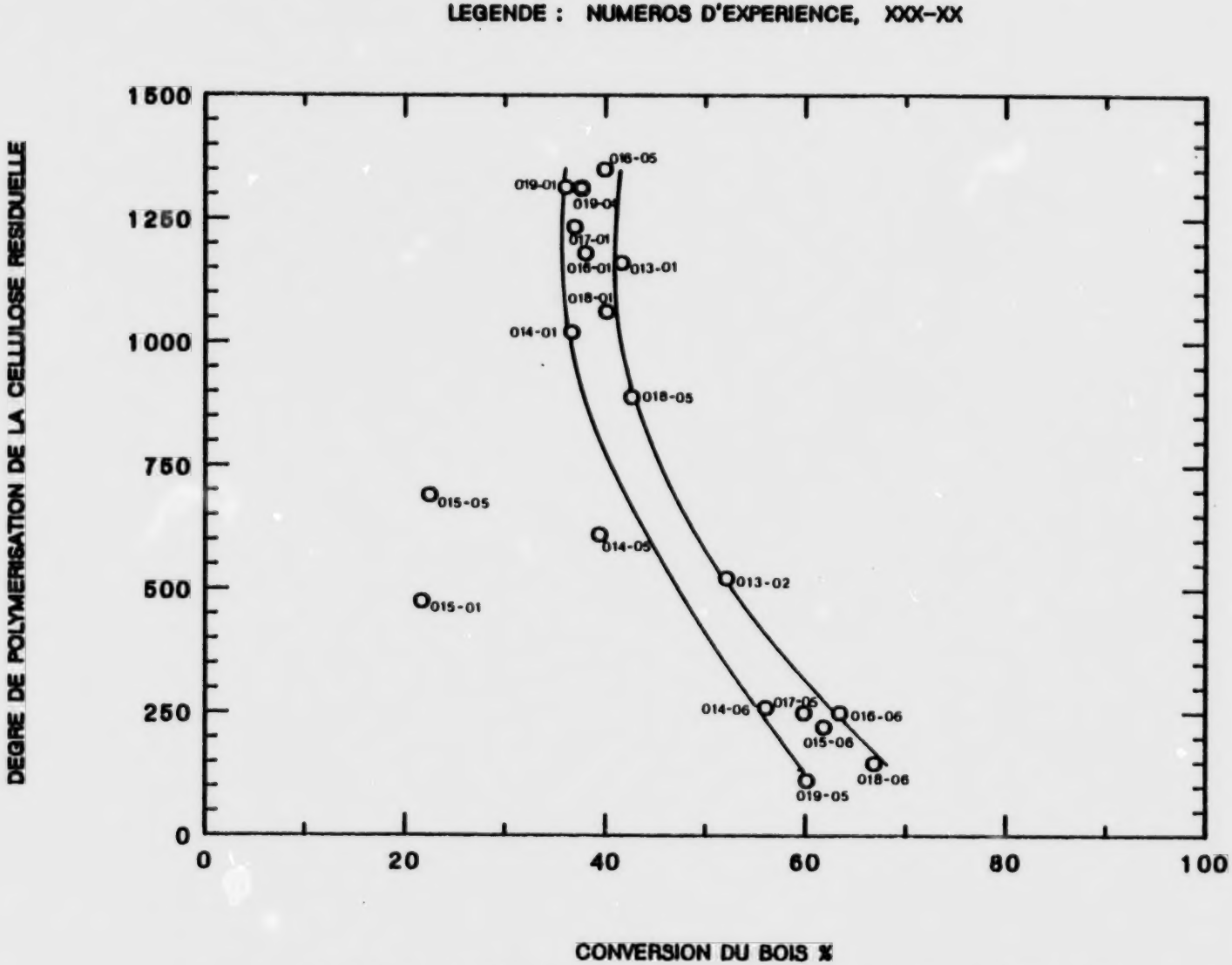


FIGURE 36. DEGRE DE POLYMERISATION VS CONVERSION DU BOIS

conversions du bois entre 35 et 40%, c'est-à-dire, avant que la cellulose ne soit convertie (conversion du bois nécessaire: > 47%) sauf pour deux échantillons qui sont à peu près dans la même gamme de conversion (35 à 42%) leur DP diminuant à cause du travail mécanique (cet aspect sera vu plus loin). À ces niveaux de conversion, on considère le DP de la cellulose à peu près équivalent à celui de la cellulose nature. Pour des conversions du bois suffisamment grandes, c'est-à-dire > 47% où la conversion de la cellulose débute, le DP commence à diminuer et à s'éloigner du DP de la cellulose nature (figure 36). Pour de faibles conversions du bois (20-25%), le DP de la cellulose semble être même plus faible que le DP de la cellulose du bois original; valeurs de DP de 470 à 700 (figure 36). Ce n'est pas le cas puisque les conditions de température étant plus faibles (170°C), que les autres expérienes (> 220°C) lesquelles n'induisent même pas de diminution du DP original. Plutôt, avec de faibles conversions, le contenu en hémicelluloses et lignine est suffisamment grand pour venir influencer l'hydrodynamique des chaînes cellulosiques en solution lors des mesures de viscosité en vue de déterminer le DP. Dans ce cas-ci, les mesures de viscosité sont plus faibles que la réalité et le DP aussi.

Il semble que la diminution du DP soit rapide pour les premiers 20% de la conversion de la cellulose, alors que cette diminution ralentit beaucoup pour des conversions supérieures à 20% et inférieures à 66% comme on peut le voir à la figure 37. Il semble que pour que la cellulose initialement présente dans le bois (Populus Deltoïdes), puisse se solubiliser (ici dans l'éthylène glycol) des niveaux de DP de l'ordre de 500 doivent être atteints. Les chaînes cellulosiques qui sont solubilisées auront des DP moyens inférieurs à 100 pour le Populus Deltoïdes et inférieurs à 50

LEGENDE : CELLULOSE RESIDUELLE O . CELLULOSE TEMBEC ★ .

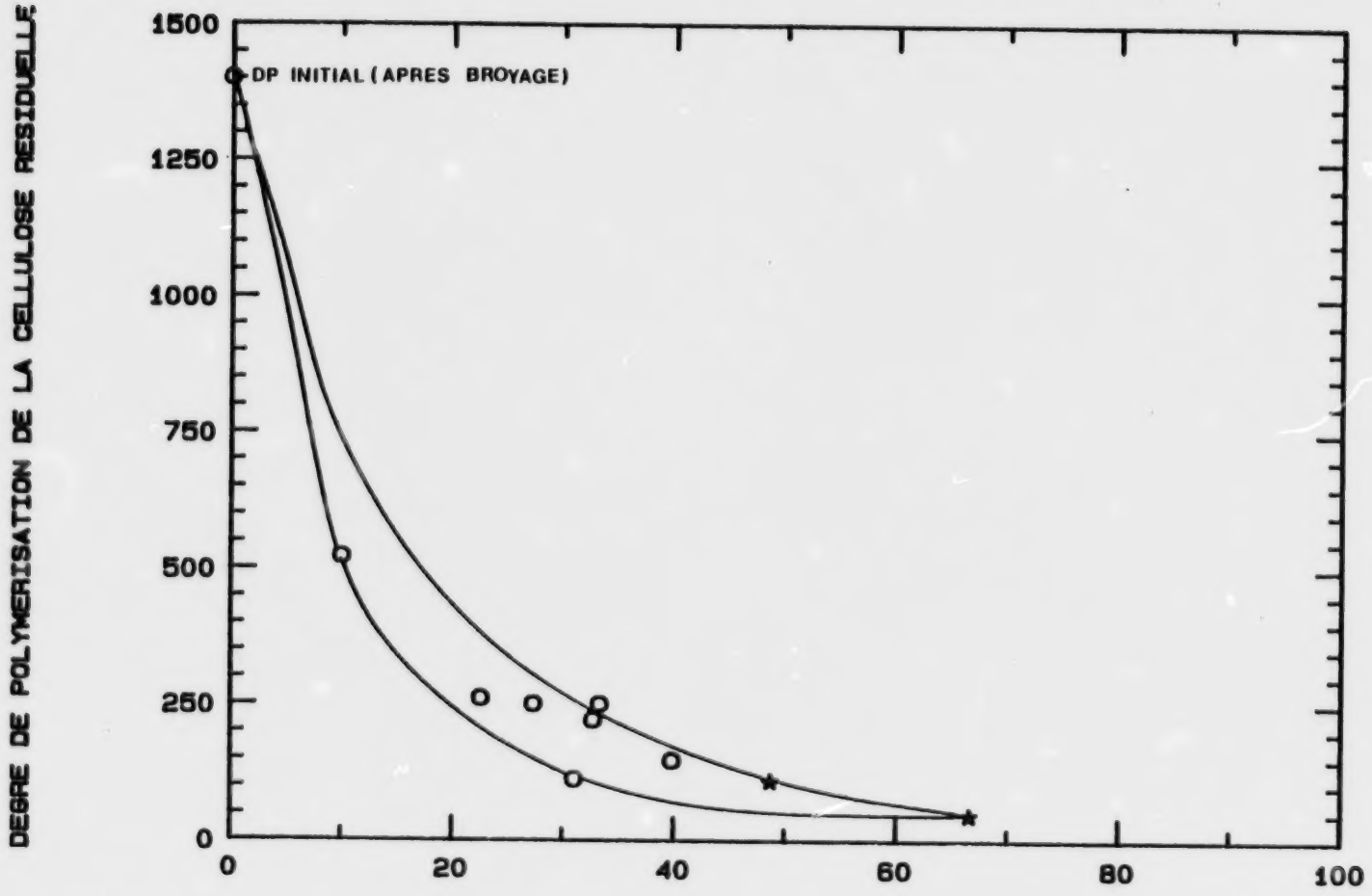


FIGURE 37. DEGRE DE POLYMERISATION DE LA CELLLOSE RESIDUELLE VS SA CONVERSION

pour la cellulose Tembec puisque ce sont ces limites inférieures de DP qui caractérisent le résidu solide non-converti après réaction.

D'autre part, la conversion de la cellulose tend à se stabiliser au-delà de 320°C (figure 38) (les temps de réaction sont à peu près identiques, 4 à 7,5 min) alors que le DP continue à diminuer (260 à 1;1) (figure 39). Peut-être que la distribution des longueurs de chaînes cellulosiques est plus étroite à ces niveaux de DP (260 à 110) contenant donc moins de matériel avec un DP suffisamment petit pour être solubilisé ce qui limite la solubilisation du résidu et donc sa conversion. Comme il a été montré précédemment ce résidu cellulosique est essentiellement de la cellulose presqu'entièrement cristalline. Peut-être est-ce plus difficile de solvater des macro-molécules bien ordonnées et compactes que de la cellulose amorphe (premier 20% de conversion de la cellulose) qui est moins compacte et moins ordonnée? Il semble que la solubilisation de la cellulose en présence d'éthylène glycol dépend de d'autres mécanismes qu'un mécanisme basé uniquement sur la dégradation thermique puisque l'effet de la température entre 320 et 342°C à convertir la cellulose est négligeable alors qu'il était important de 312 à 320°C. Le type de distribution des longueurs de chaîne cellulosique (étroit ou large) ainsi que la nature cristalline ou amorphe peuvent être des facteurs importants pour la solubilisation de cette macro-molécule.

L'influence du travail mécanique sur le degré de polymérisation se visualise bien à la figure 40 même si la figure 39 nous montrait déjà cet effet. On note deux comportements principaux: dans un cas le degré de polymérisation augmente légèrement (dû probablement à l'enlèvement supplémentaire des hémicelluloses et de la lignine durant le travail mécani-

LEGENDE : CELLULOSE RESIDUELLE O . CELLULOSE TEMBEC ★ .

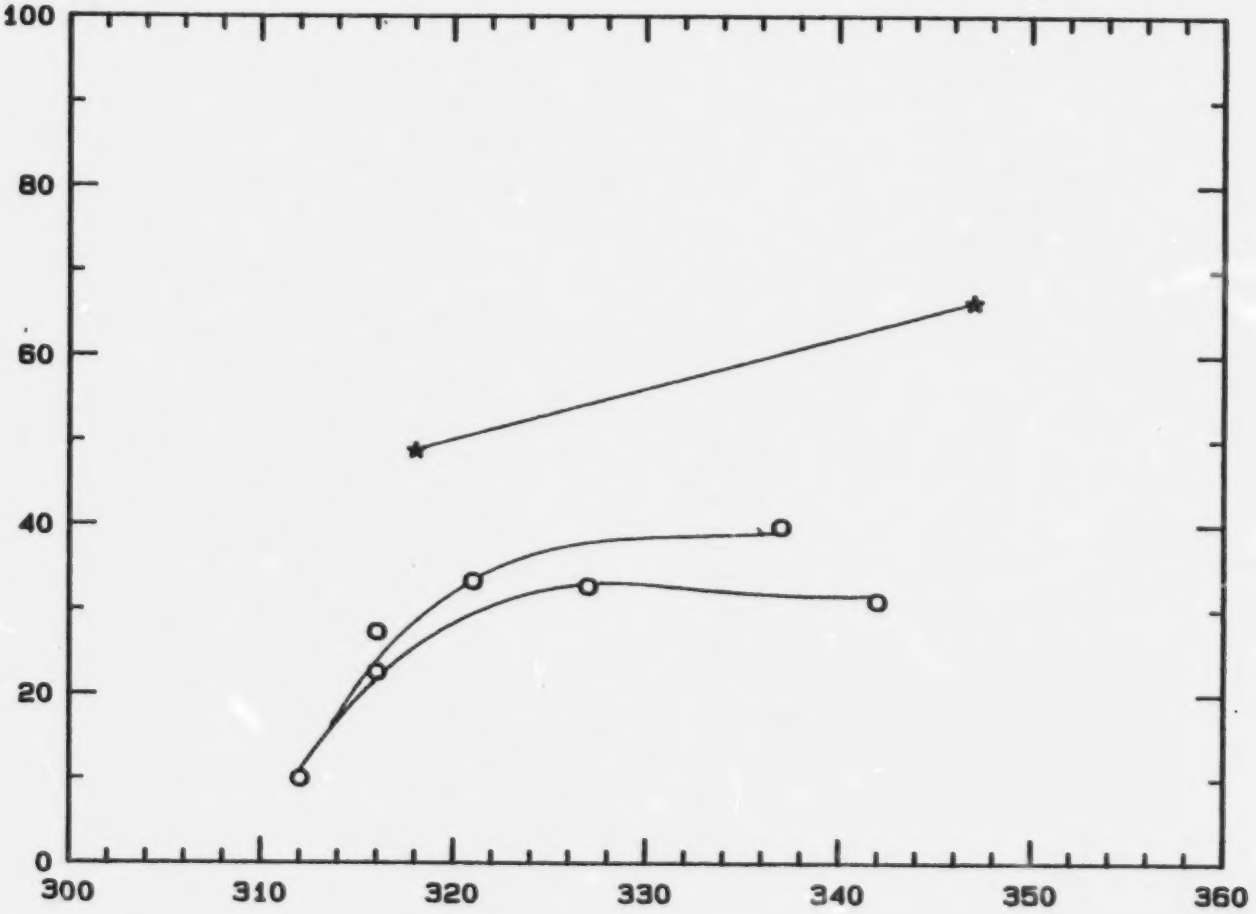


FIGURE 38. CONVERSION DE LA CELLULOSE RESIDUELLE VS TEMPERATURE (REACTEUR)

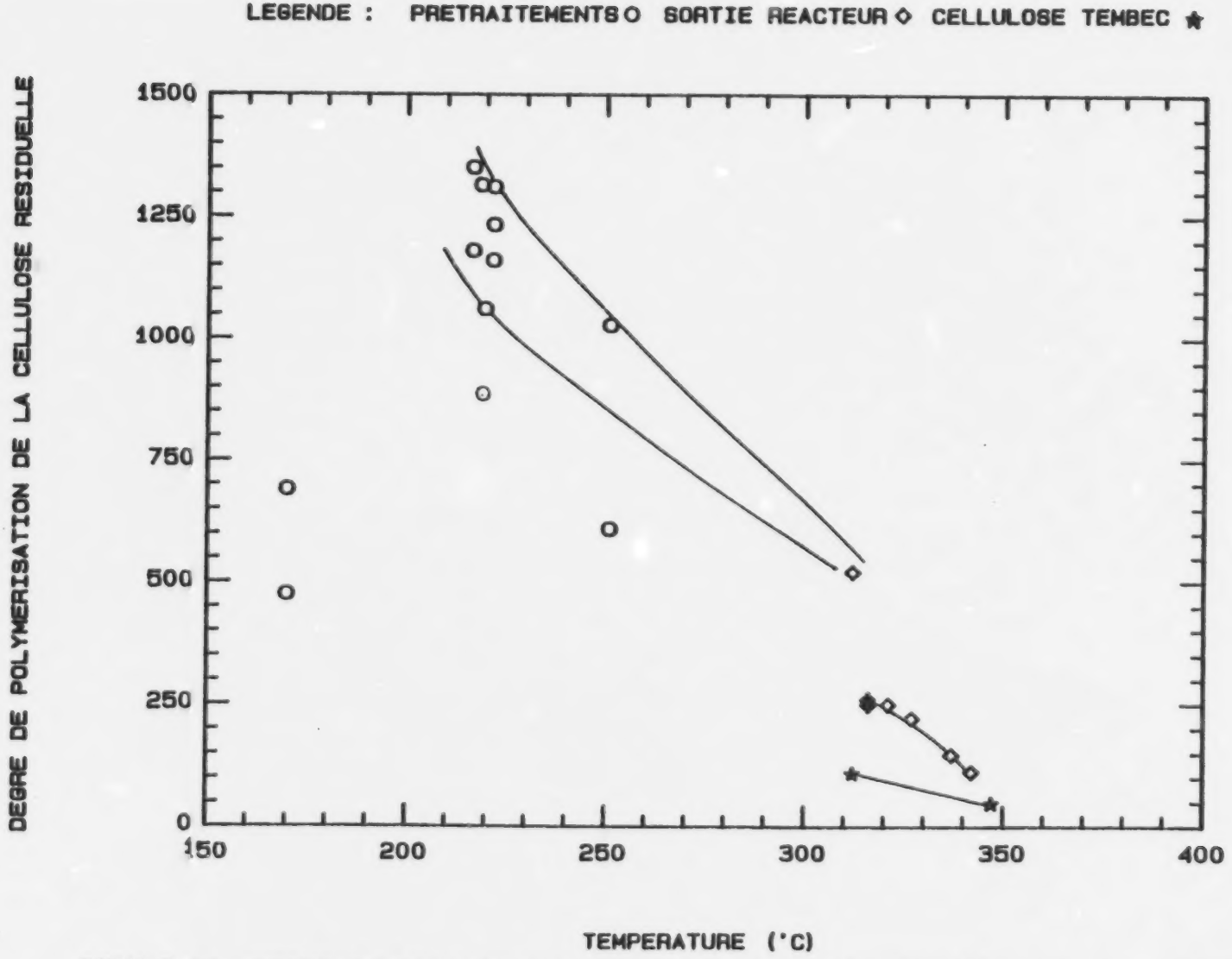


FIGURE 39. DEGRE DE POLYMERISATION DE LA CELLULOSE RESIDUELLE VS TEMPERATURE

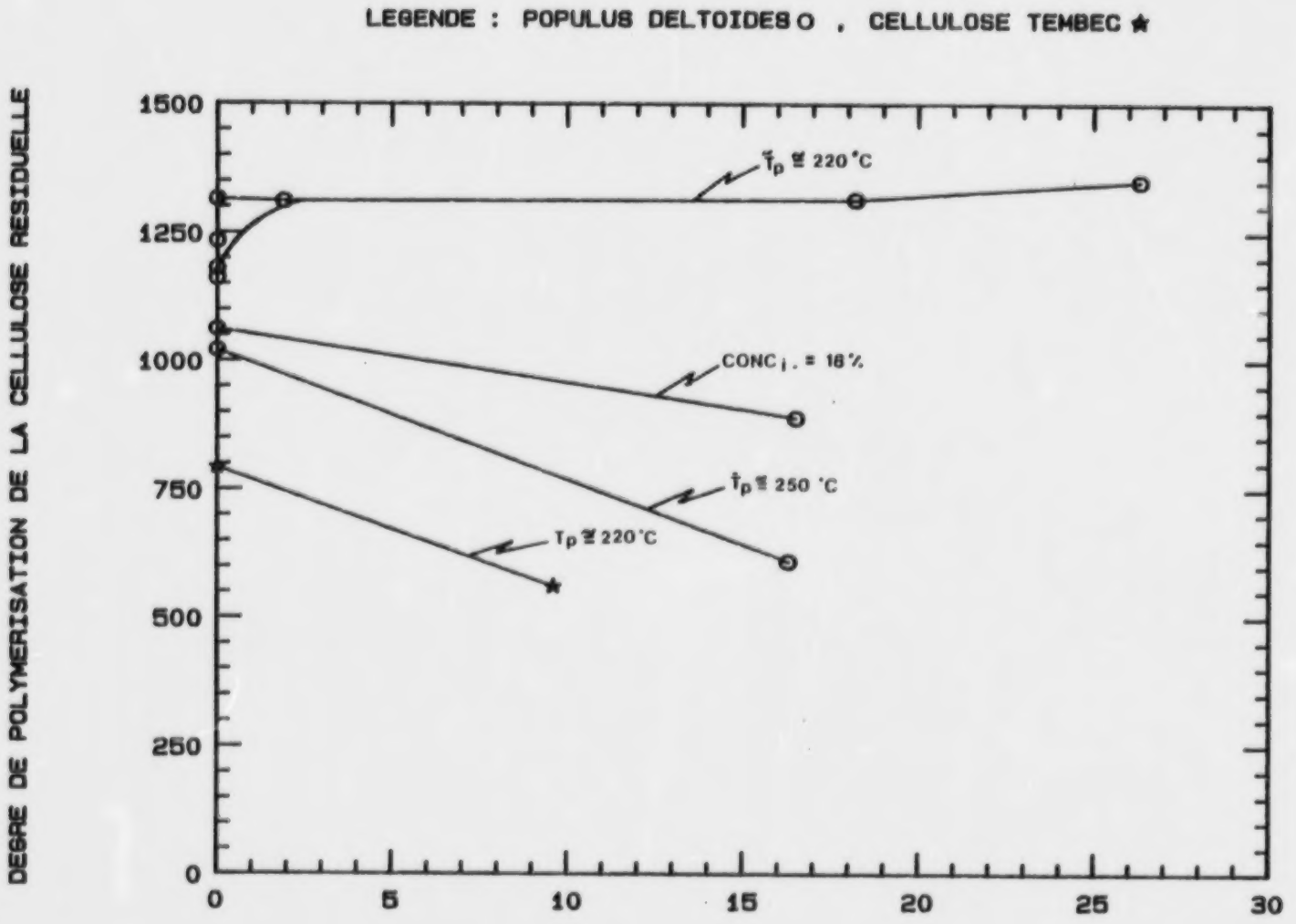


FIGURE 40. DEGRE DE POLYMERISATION VS GRADIENT DE PRESSION (MPA)

que) pour se stabiliser à 1 300 - 1 350 en fonction du gradient de pression alors que dans les autres cas, le DP diminue en fonction du gradient de pression indiquant que le travail mécanique est capable d'induire des coupures de chaînes.

Pour des conditions standards de prétraitement, $\tilde{T}_p$ = 220°C et concentration initiale de 14%, le DP reste constant même pour des gradients de pression élevés de 26 MPa. Le niveau de température à laquelle le travail mécanique se produit est très important. À 250°C (expérience 014), le DP baisse de moitié (1 020 à 610). Il semble que l'excitation thermique de la chaîne cellulosique à ces températures soit suffisamment grande pour que le travail mécanique puisse venir induire certaines coupures dans la chaîne. Cet effet de température est plus grand que l'effet de la concentration de la suspension qui lui provoque aussi une diminution du DP (1 060 à 890) et ce, à des températures où il ne s'en produit habituellemet pas (≈ 220°C). L'augmentation d'un plus grand nombre de particules (concentration initiale de 18% au lieu de 14%) pendant le passage de la suspension au travers de la vanne amplifie les phénomènes qui peuvent produire des dégradations structurelles et chimiques: friction et chaleur par exemple. Des essais avec un contrôle, la cellulose Tembec, ont montré que cette dernière est plus sensible à se dépolymériser que la cellulose résiduelle du Populus Deltoïdes, les conditions de prétraitement étant plus douces ou équivalentes à celles qui ne produisent pas de dépolymérisation de la cellulose résiduelle du Populus Deltoïdes; (cellulose Tembec: $\tilde{T}_p$ = 220°C, $[]_i$ = 14%, ΔP = 16 à 26 MPa). Ces valeurs de DP qui sont à la baisse ne sont pas le fruit de l'erreur expérimentale sur un seul point, soit celui qui représente l'échantillon après travail mécanique. Des échantillons pris en cours de travail mécanique montrent

LEGENDE : NUMEROS D'ECHANTILLONS 01 A 05 (EXP.014)

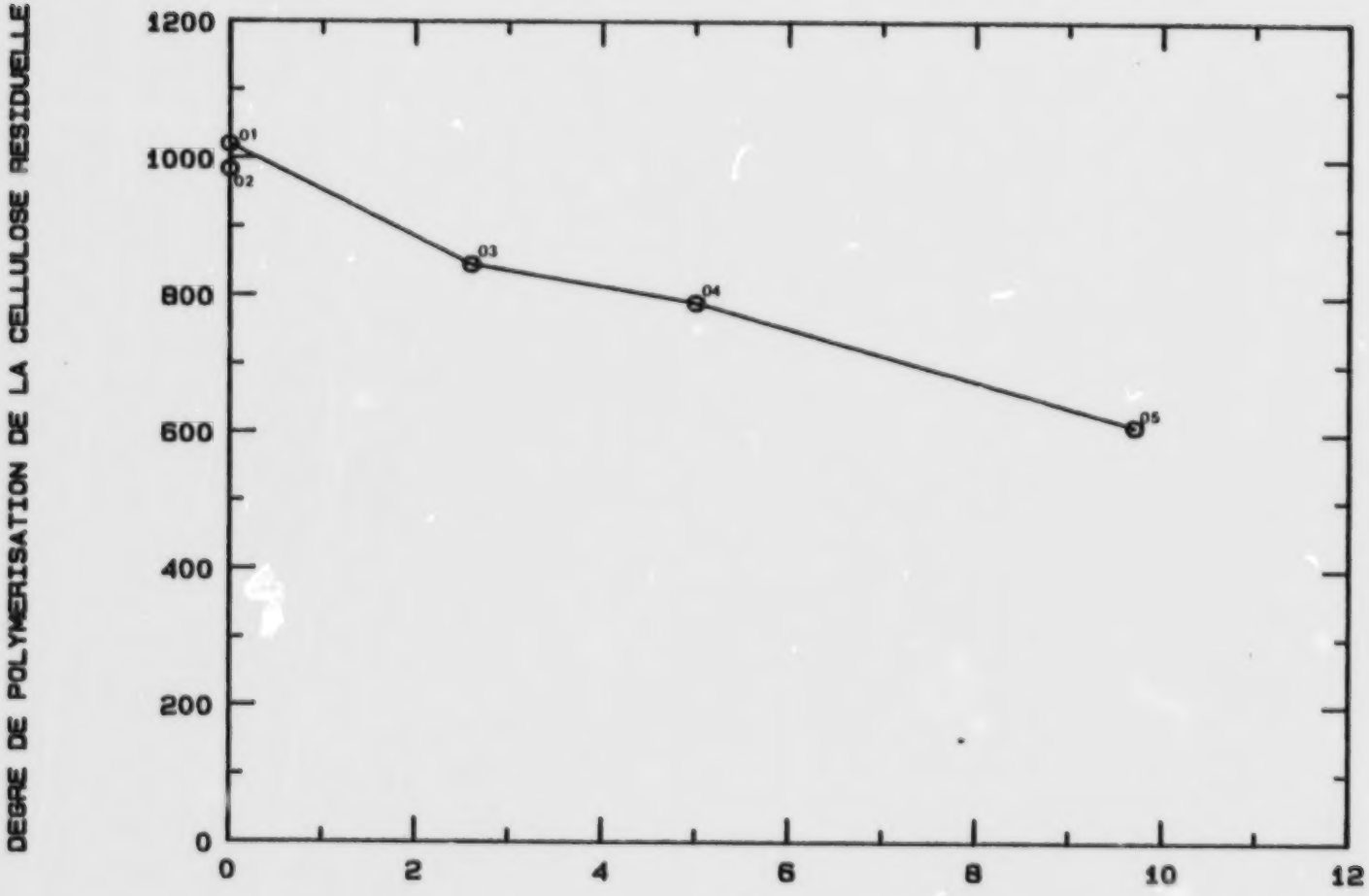


FIGURE 41. DEGRE DE POLYMERISATION VS NOMBRE DE PASSES (EXP. 014)

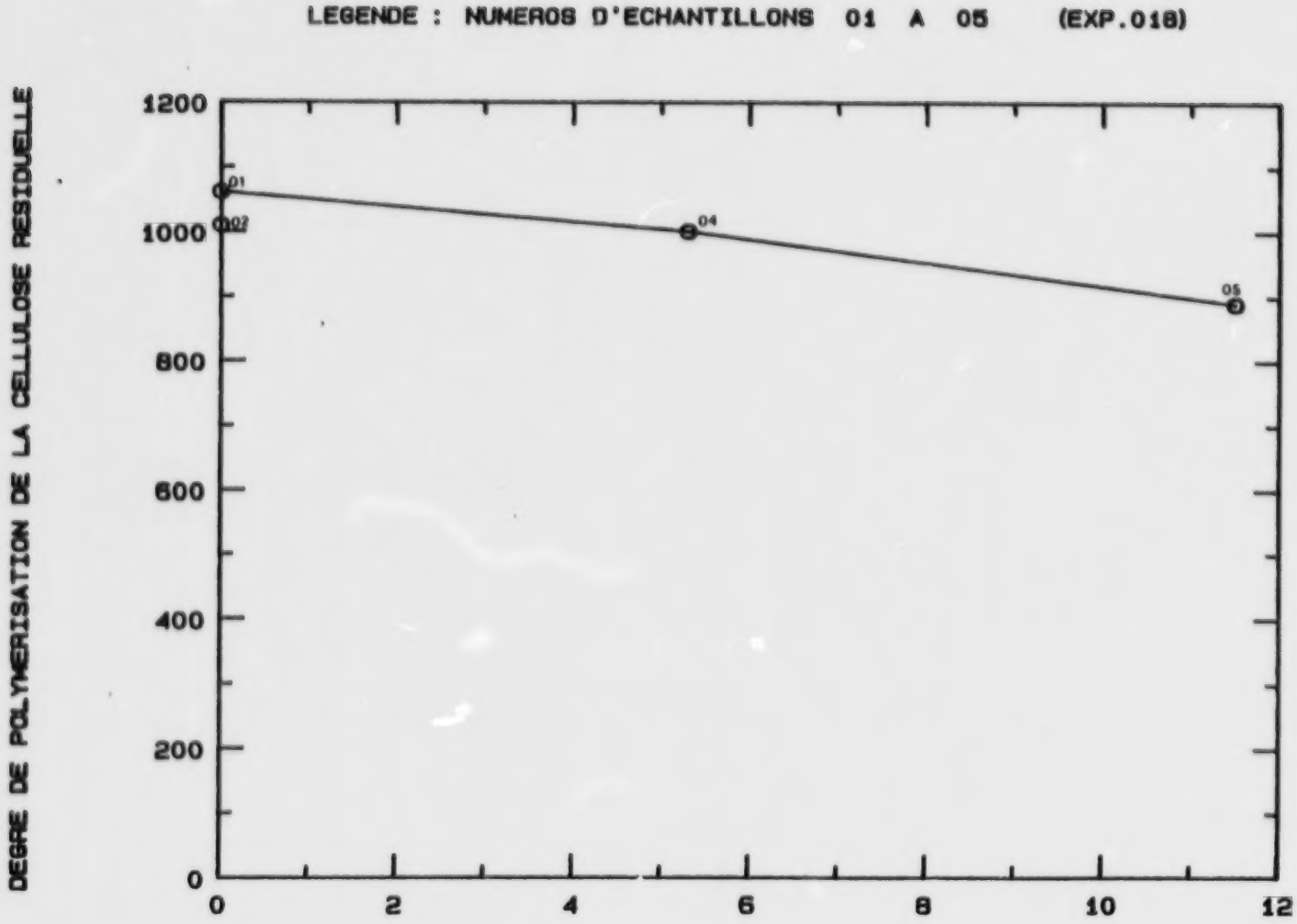


FIGURE 42. DEGRE DE POLYMERISATION VS NOMBRE DE PASSES (EXP. 018)

que la diminution est graduelle et qu'elle n'est pas le fruit d'une erreur aléatoire sur la mesure de viscosité (et donc du DP), voir figures 41 et 42.

Conclusion

En conclusion, sous certaines conditions de prétraitement, le DP de la cellulose résiduelle du Populus Deltoïdes demeure inchangé durant le travail mécanique DP = 1 350 et égale au niveau du DP de la cellulose native, non dépolymérisée, présente dans le Populus Deltoïdes DP = 1 400 ($\tilde{T}_p$ = 220°C, $[\,]_i$ = 14%, ΔP = 2 à 26 MPa). Toujours durant le prétraitement, le DP peut être diminué jusqu'à 890 ou 690 sans que la cellulose ne soit solubilisé (où si oui, c'est à des niveaux non détectables) grâce à des conditions plus élevées de température (250°C) et de concentration (18%).

La solubilisation (basée sur la conversion) de la cellulose se produit en même temps que le DP atteint des niveaux de 500 (expérience 013). La vitesse de diminution du DP semble très grande dans les premiers 20% de conversion de la cellulose, alors que sa vitesse est beaucoup moins grande au-delà de 30% de conversion (figure 40). La diminution du DP de 250 à 110 n'augmente pas la conversion de la cellulose indiquant que les phénomènes de dégradation thermique ne sont pas les seuls responsables de la solubilisation de la cellulose (figures 37 et 38). Le degré de cristallinité (qui dans notre cas est d'environ 100%) du résidu cellulosique ainsi que la quantité des plus petites chaînes cellulosiques associées à chaque DP moyen en formation peuvent être des facteurs qui influencent la solubilité de la cellulose, celle-ci étant basée sur la facilité à être

Tableau 11. Degré de polymérisation en fonction des paramètres opératoires

Préchauffeur					Réacteur				
Échantillons	X bois % passes	Tp (°C)	DP	X cell %	Échantillons	Tr (°C)	X bois %	X cell %	DP
014-01	36,6 0	250,8	1020	0	014-06	316	56	22,6	260
014-02	37,3 0 SV	250,8	983	—					
014-03	39,5 2,6	250,8	844	—					
014-04	30,0 5,0	250,8	789						
014-05	39,4 (44,3) 9,7	250,8	610	0	015-06	327	61,8	32,7	221
015-01	21,6 0	170,0	475	16,3					
015-05	22,4 9,8	170,0	690	2,6					
016-01	38,0 0	216,5	1180	10,0	016-06	321	63,4	33,3	250
016-05	39,9 9,6	216,5	1350	0					
017-01	36,9 0	221,7	1233	0	017-05	316	59,8	27,3	250
017-04	37,6 10,6	221,7	1310	0					
018-01	40,1 0	219,6	1061	0	018-06	337	66,8	39,8	147
018-02	42,1 0 SV	219,6	1009	—					
018-04	41,7 5,3	219,6	1000	—					
018-05	42,6 (44,9) 11,5	219,6	889	0					
019-01	36,1 0	218,5	1314	0	019-05	342	60,1	31,0	112
019-04	37,6 7,1	218,5							
013-01	41,6 0	221,6	1160	0	013-02	312	52,1	10	522
012-01	0 0	218,6	792	0	012-05	318	48,7	48,7	109
012-04	0 9,6	218,6	560	0					
					011-05	347	66,3	66,3	47

solvatée par le solvant (dans notre cas, l'éthylène gylcol). Les résultats des mesures du DP sont résumés au tableau 11.

4.1.2.3 Surface des particules de bois (microscopie électronique à balayage MEB)

i) Résidu réacteur

On se rappelle que la conversion est presque totale à la sortie du réacteur pour les expériences avec le créosote et qu'elle est beaucoup moins forte avec le solvant éthylène glycol. Le résidu n'est presque pas visible à l'oeil nu dans la phase liquide pour le solvant créosote alors qu'il est tout à fait évident dans la phase liquide pour le résidu obtenu avec l'éthylène glycol, lui donnant l'apparence de suspension.

Le résidu à la sortie du réacteur avec le solvant créosote a des dimensions très petites de 1 à 5 µm (figure 43). La cellulose dans ce résidu (325°C, 5 min) a subi des transformations structurelles très importantes, ce qui est un indice de sa transformation chimique comme l'indique sa composition élémentaire (10): N = 1,2, C = 57,2, H = 4,8, $O_{différence}$ = 33,5. Ce résidu (qui contient peu de lignine comme l'ont montré les analyses thermiques), s'est donc enrichi en C par rapport à la cellulose (Tembec par exemple) celle-ci contenant quelque 43,3% de C, laissant supposé un début de carbonisation.

Avec le solvant éthylène glycol, le résidu à la sortie du réacteur (figure 44), conserve son intégrité fibreuse (327°C, 6 min de réaction), par opposition au résidu des expériences avec le solvant créosote, la longueur moyenne de ces particules étant en général diminuée par deux,

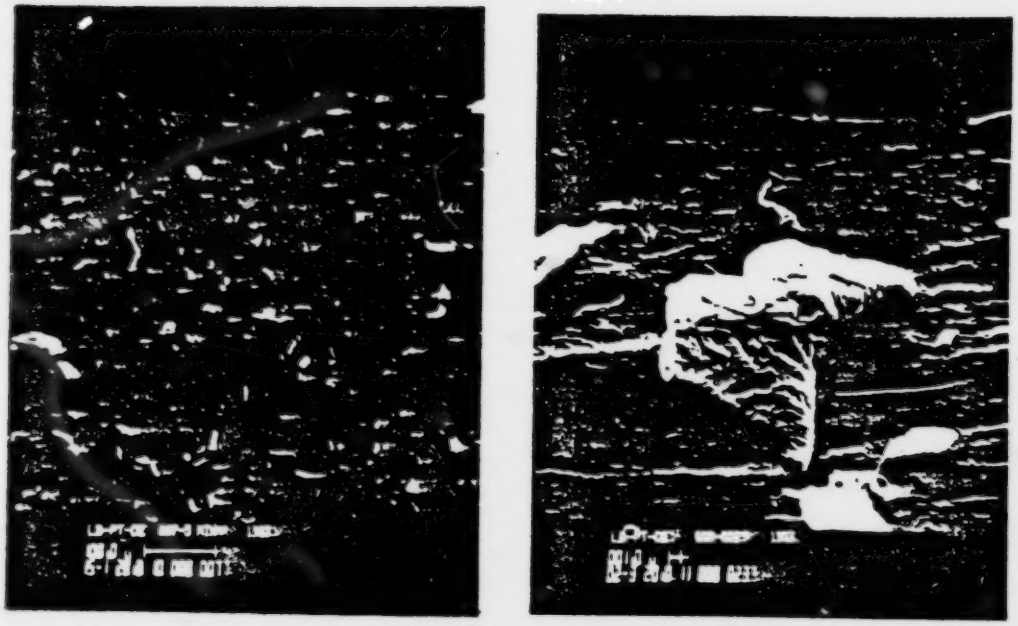


Figure 43. Résidu série créosote

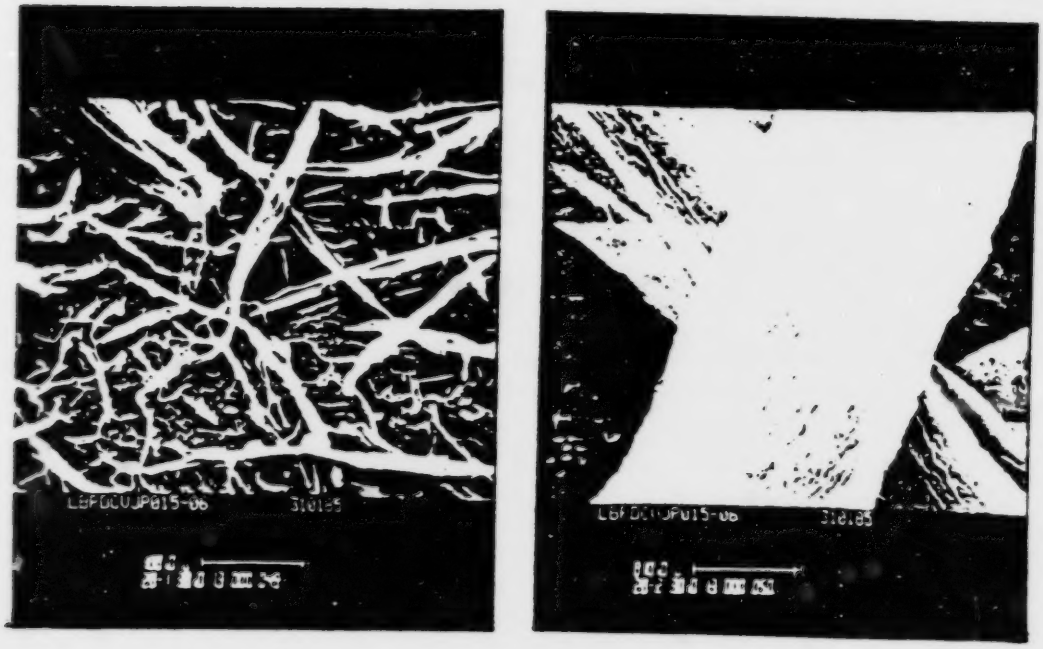


Figure 44. Résidu série éthylène glycol (haute température)

comme on l'a vu précédemment. Comme l'ont montré les analyses thermiques, il s'agit d'un résidu composé de cellulose presqu'à 100%.

ii) Résidu de prétraitement

Comme on l'a vu en microscopie optique, les résidus de prétraitement sont marqués par leur défibration après travail mécanique, (figure 46) alors qu'ils ne le sont pas avant (figure 45), ($\tilde{T}$ = 216°C, ΔP = 26 MPa). La microscopie électronique à balayage nous permet de voir les phénomènes de surface avec assez de précision (résolution = 100 Å) si les échantillons sont bien préparés. La figure 46 ($\tilde{T}_p$ = 216°C, ΔP = 26 MPa) montre que le phénomène de défibrillation a eu lieu comme le montre la présence de minces filaments (microfibrioles ou paquets de microfibrilles) de l'ordre du dixième de micron. L'augmentation de la surface spécifique est alors considérable ce qui provoque une capacité de rétention de solvant (ou d'eau) considérable. La consistance de la suspension s'en trouve changée, formant une pâte plus homogène.

Tous les résidus des expériences 011 à 019 ont été passés en MEB et ont été l'objet d'une étude qualitative de l'altération de leur surface, annexe B. Les principales conclusions sont les suivantes:

- Il est plus facile de défibrer que de défibriller. En présence d'éthylène glycol à 220°C, un gradient de pression de 2 MPa suffit, pour défibrer alors que pour noter la défibrillation du résidu, il faut avoir un gradient de pression beaucoup plus fort de 26 MPa (nombre de passes réalisées dans les deux cas = 10).

Figure 45. Modification microstructurelle, défibrillation: avant défibration

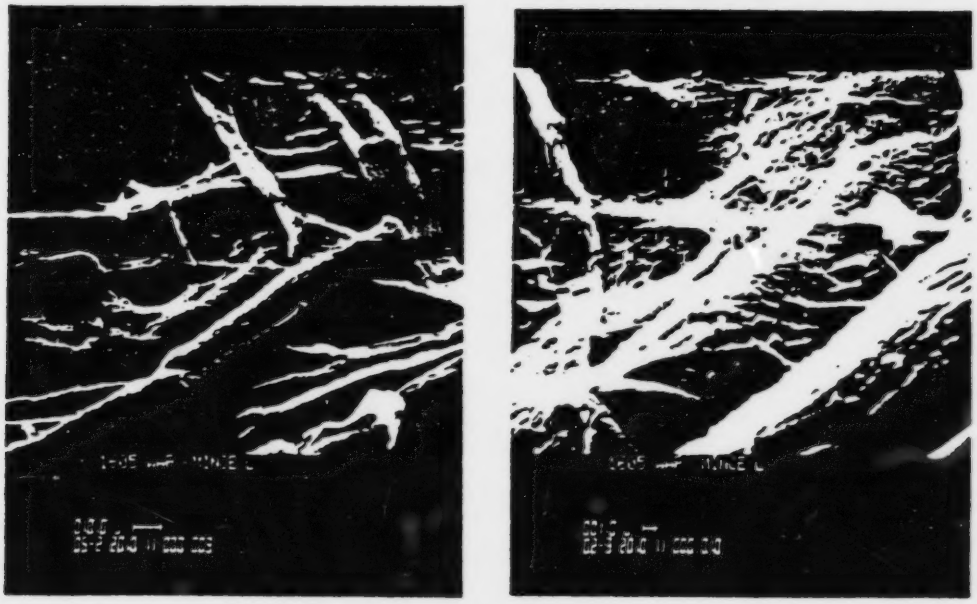


Figure 46. Modification microstructurelle, défibrillation: après défibration

- Si on veut altérer la surface, on peut le faire en diminuant le gradient de pression (26 à 16 MPa), mais on doit compenser d'une autre manière, c'est-à-dire, par exemple, en augmentant la température (220 à 250°C). Ceci a été noté par la présence de "pelures" ou de "voiles" probablement arrachés de la surface, se retrouvant en grand nombre dans l'échantillon.
- Ce type de voiles est aussi noté dans tous les résidus de sortie de réacteur, alors que la solubilisation partielle de la cellulose de même que la forte température (320 - 340°C) doivent rendre la fibre beaucoup plus friable.

Conclusion

L'observation du résidu non liquéfié associée avec sa composition chimique, nous permet de voir quels sont les mécanismes importants durant la liquéfaction. Les petits résidus obtenus avec le solvant créosote sont caractéristiques de l'importance des mécanismes de pyrolyse conduisant à la formation de char, tandis que l'apparence encore fibreuse des résidus obtenus avec l'éthylène glycol sont caractéristiques d'une cellulose encore intacte.

En plus de permettre de voir le jeu entre les mécanismes de liquéfaction (pyrolyse et solvolyse), l'observation du résidu permet de savoir quand les étapes de changements structurels (défibration), et les étapes de changements micro-structurels (défibrillation) se produisent. En présence d'éthylène glycol, (à 220°C), la défibrillation nécessite des gradients de pression aussi élevés que 26 MPa, alors que la défibration se produit beaucoup plus facilement, nécessitant un gradient de pression aussi

faible que 2 MPa. La microscopie optique ainsi qu'à balayage constitue un excellent outil pour faire de telles observations.

4.1.3 Bilan de masse

4.1.3.1 Bilan de masse global

Dans cette unité de développement, il est possible de récupérer la matière qui a été introduite. Le pourcentage de récupération de la matière varie de 74 à 95% (sauf une exception à 118%), comme l'indique le tableau 12. Malgré les bons pourcentages de récupération dans la plupart des cas, les bilans de masse sur la masse réactionnelle ont été faits sur un aliquot de produits et non sur toute la matière récupérée pour question d'économie de temps et d'argent.

4.1.3.2 Bilan de masse sur les produits (gaz, eau, huile)

Les gaz produits tels qu'analysés par chromatograhie gazeuse (colonnes: molecular "sieve" et Parapak) contiennent du dioxide de carbone, CO_2, et du monoxyde de carbone CO, principalement. Du méthane et possiblement de l'éthane et de l'éthylène ont aussi été détectés, mais n'ont pas été quantifiés puisque présents en plus faible proportion.

Une trappe à eau avant le chromatographe permet de trapper l'humidité dans les gaz. De plus, une trappe à CO_2 (à base d'ascarite) permet de comptabiliser la masse totale de CO_2 produite et de la comparer avec la masse de CO_2 comptabilisée suite aux analyses chromatographiques. En général, la masse de CO_2 obtenue par chromatographie est inférieure à la masse obtenue de la trappe à CO_2 (20 à 100% inférieure). La masse de CO_2 tirée

Tableau 12. Pourcentage (%) de récupération globale de la matière dans le système

Numéro d'expérience	Pourcentage de récupération (%)	Numéro d'expérience	Pourcentage de récupération (%)
DECV014	94	014	84
DECV015	—	015	—
DECV016	—	016	118
001	—	017	—
002	—	018	95
003	—	019	90
004	79	013	74
005	88	012	—
006	—	011	—
007	—	—	—
008	—	—	—
009	84	—	—

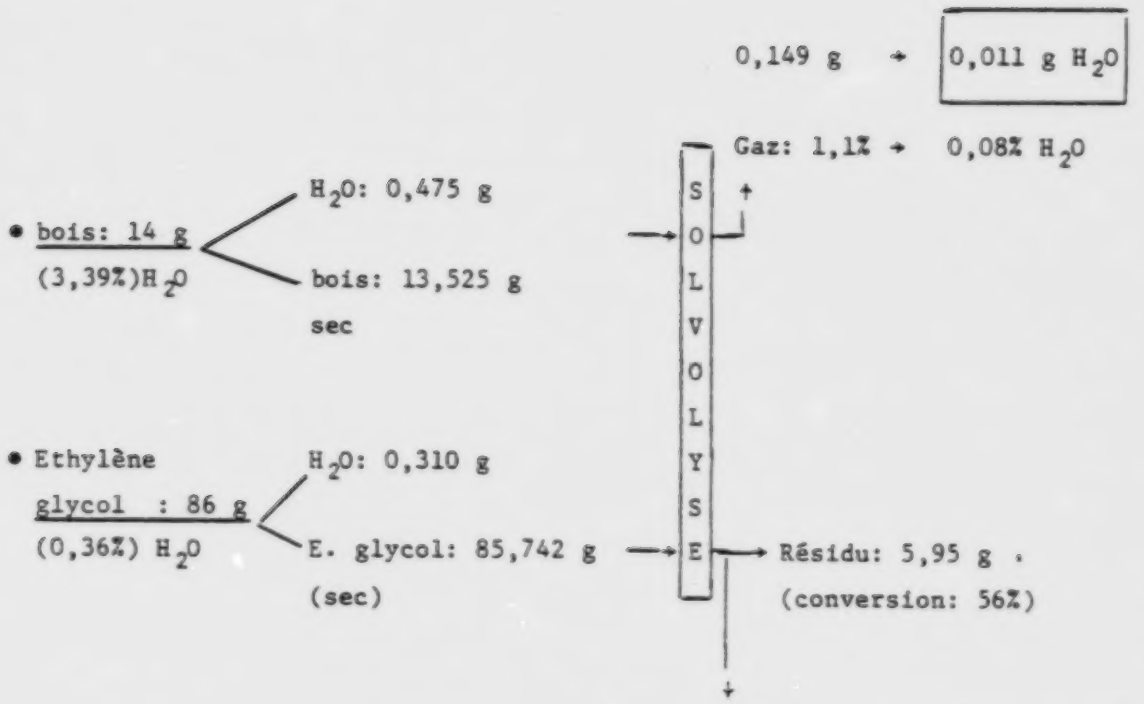
de la trappe me semble une mesure plus juste puisque représentant une intégration continue dans le temps alors que les mesures chromatographiques sont ponctuelles et nécessairemnt en nombre limité par rapport à la sortie des gaz qui se fait en continu. De 3 à 5 analyses chromatographiques sont réalisées sur les 500 à 600 litres de gaz sortant du système. La masse de CO rapportée est associée à la masse de CO_2 trappée et dans les mêmes proportions qu'a donné l'analyse chromatographique. Le tableau 13 donne un résumé de la composition des gaz ainsi que de leur récupération pour les expériences de la série 2 avec le solvant éthylène glycol. Pour les expériences de la série 1 avec l'éthylène glycol et ceux avec le créosote, leur bilan de gaz est en fait un bilan sur le CO_2 uniquement (trappé à l'ascarite) puisqu'aucune analyse chromatographique n'a été réalisée. L'erreur sur ce bilan est réduite cependant puisqu'il y a habituellement trois fois plus de CO_2 que de CO comme l'ont montré les compositions gazeuses de la série 2.

Un bilan sur l'eau est réalisé (et tient compte de l'entrée de l'eau dans le système par l'humidité du bois et du solvant) sur les deux séries d'expériences avec l'éthylène glycol. Pour le solvant créosote, aucune eau n'a été détectée. L'eau pyrolytique présente dans le système a dû être séparée in situ de la phase liquide. Afin d'obtenir une valeur pour le bilan sur l'huile, une quantité hypothétique de 10% d'eau pyrolytique sera considérée comme existante, celle-ci étant tirée des résultats de pyrolyse sous vide du peuplier aux mêmes températures opératoires que les nôtres (320° - 350°C) (29). Dans l'exemple qui suit, un bilan de masse typique sur l'eau dans le système est présenté:

Tableau 13. Bilan gazeux: série II
(solvant éthylène glycol)

Numéro d'expérience	Pourcentage massique (base de biomasse sèche totale)			
	CO_2	CO	H_2O	(CO_2 + CO)
014	0,88	0,10	0,08	1,0
016	0,94	0,29	0,12	1,3
017	0,97	0,34	0,18	1,3
018	1,30	0,63	0,13	1,9
019	3,60	n.m.	0,75	3,6
013	0,96	0,16	0,13	1,1
011/011	3,3	n.m.	1,7	3,3

n.m.: non mesuré



• Base: 100 g de filtrat, 1,61 g H_2O (par Karl Fisher)
93,90 g de filtrat, 1,51 g H_2O

• Bilan sur l'eau: entrée: 0,475 + 0,310 = 0,785 g
sortie: 1,51 g + 0,01 g = 1,52 g

sortie nette: 0,735 g H_2O

$$\% H_2O = \frac{0,735\ g}{13,525\ g} \times 100 = 5,4\% \text{ (base sèche)}$$

Figure 47. Exemple de bilan sur l'eau. Expérience 014: base 100 g de suspension

Le bilan sur l'huile est obtenu en considérant que la quantité de bois converti n'est pas convertie uniquement en huile, mais aussi en gaz et en

eau. De la conversion du bois, il faut enlever la conversion en gaz et en eau pour obtenir le rendement en huile, ce qui donne pour l'expérience 014:

Rendement en huile: 56-1,1-5,4 = 49,5%

Un résumé des rendements en gaz, en eau et ultimement en huile est donné aux tableaux 14 et 15.

Du tableau 14, on voit que les rendements en huile varient de 68 à 81% avec le solvant créosote basé sur une hypothèse de production des gaz de 10%. L'introduction de cette hypothèse est très utile puisqu'elle permet d'évaluer que l'intervalle de rendements en huile avec le solvant créosote se situe à un niveau élevé (68 à 81%) dû principalement à un très fort niveau de conversion du bois (97% à 340°C).

La série éthylène glycol II présente des données plus complètes que par rapport à la série I et ce sont ces résultats qui sont tracés à la figure 48 et qui seront analysés. Pour le même intervalle de température que celui employé avec les expériences du solvant créosote (316 - 342°C) le rendement en huile se stabilise à un niveau beaucoup plus bas (50 - 54%) que celui de la créosote (69 - 81%), dû à un effet de solvant, comme on l'a vu précédemment, qui stabilise la conversion du résidu. De même, entre 320 et 340°C, les rendements en eau (≈10%) et en gaz (2-4%) sont aussi stables. La dernière expérience à 342°C montre que le rendement en résidu est toujours au même niveau, alors que la production en huile (39%) diminue au détriment de la production d'eau et de gaz, indiquant que les mécanismes pyrolytiques reprennent de l'importance, mais sur le matériel liquéfié

Tableau 14. Rendement: produits de réaction
série créosote et série I éthylène glycol

Numéro d'expérience	Conversion (base = 100 g bois sec) %	Rendement (base: 100 g bois sec)		Rendement (base: 100 g bois sec)	$\tilde{T}_R$ (°C)	Θ_r min
		Gaz (CO_2)	Eau	Huile		
DECV014	83	5*	10*	68,0	320	5,0
DECV015	97	6,1	10*	80,9	340	4,1
DECV016	87	5,7	10*	71,3	325	4,8
001	68,9	0,6	23,3	45,6	330	5,0
002	53,1	—	28,4	24,7	319	9,6
003	75,7	—	19,2	56,5	338	5
004	64,0	—	3,6	60,4	329	6,1
005	58,3	—	8,1	50,2	327	6,5
006	74,0	1,3	—	—	356	4,5
007	76,9	—	12,2	64,7	355	5
008	73,1	1,6	18,1	53,4	349	5,5
009	75,7	4,2	25,8	45,7	339	5,6

* Données paliatives (faute de mesure) tirées de la pyrolyse sous vide (29)

Tableau 15. Rendements: Produits de réaction
Série II, éthylène glycol

Numéro d'expérience	Conversion (base: 100 g bois sec) %	Rendement (base: 100 g de bois sec		Rendement (base: 100 g de bois sec)		
		Gaz CO_2 + CO %	Eau %	Huile %	°C	min
014	56,0	1,0	5,4	49,5	316,0	7,5
016	63,4	1,3	10,9	51,1	321,3	5,4
017	59,8	1,3	5,7	52,6	315,6	9,2
018	66,8	1,9	10,0	54,7	337	4,2
019	60,1	3,6	16,5	39,2	342	5,8
013	52,1	1,1	—	—	312,2	7,0
011/011'	66,3	3,3	—	—	347,0	4,5

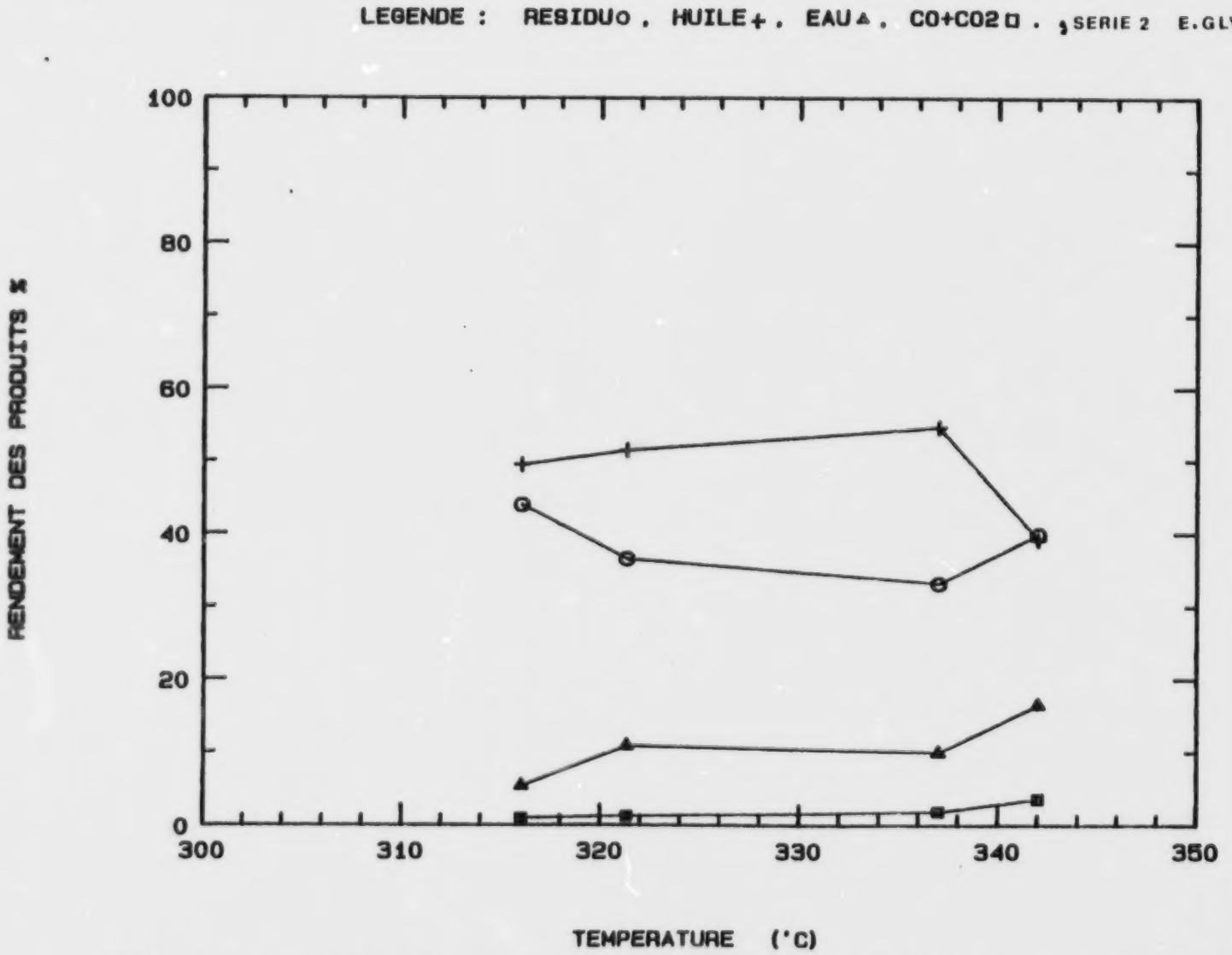


FIGURE 48. RENDEMENT DES PRODUITS (RESIDU, HUILE, EAU, GAS) VS TEMPERATURE

seulement. La série éthylène glycol I ne montre pas d'écart significatif quant à la production d'huile, d'eau et de gaz.

Conclusion

En conclusion, des rendements en huile aussi élevés que 70 et 80% sont obtenus en présence de solvant créosote comparés à des rendements plus faibles en huile avec le solvant éthylène glycol (50 -54%) qui s'explique par une conversion partielle et stabilisée du bois, à l'inverse du créosote, où tout le bois est converti. En plus de la stabilisation du résidu cellulosique entre 320 et 340°C, une stabilisation du rendement en eau (≈10) et en gaz (2-4%) est aussi observée, alors que quelques degrés supplémentaires (T = 342°C) semblent suffire pour pyrolyser davantage le matériel liquéfié; le rendement en huile diminue de 54 à 39%, le rendement en eau et en gaz augmente (de 10 à 17% et de 2 à 4% respectivement), le rendememt en résidu, quant à lui, est à peu près stable, montrant que c'est effectivement le matériel liquéfié et non le résidu qui se pyrolyse. Les gaz produits en présence de créosote (≈6%) sont aussi sensiblement plus élevés qu'en présence d'éthylène glycol (2,4%) pour les mêmes intervalles de température, 320 -340°C et de temps de résidence (4 à 7 min).

4.1.4 Caractérisation de la phase liquide

4.1.4.1 Distillation à pression atmosphérique

La phase liquide ou filtrat est caractérisée selon trois fractions de distillation:

Fraction 1: point d'ébullition inférieur à 170°C: neutre

Fraction 2: point d'ébullition entre 170 - 200°C: phénols

Fraction 3: point d'ébullition supérieur à 200°C: catéchol et goudron tirées du procédé Noguchi de valorisation de lignine ou sulfite.

Les distillations ont été réalisées pour la série d'expériences avec le créosote et la série I éthylène glycol.

La figure 49 schématise le résultat de ces distillations en fonction de la température de réaction. La proportion de chacune de ces fractions de distillation demeure à peu près constante en fonction de la température de liquéfaction. Ces filtrats contiennent, disons qualitativement, entre 6 et 10% d'huile dérivée du bois, ce qui représente grossièrement l'équivalent de la fraction 1 (p.é. < 170°C). Le créosote, dont 91,4% de sa masse se distille entre 205 et 345°C s'associe à la fraction 2 (p.é. compris entre 170 - 200°C): possibilité d'interaction soluté-solvant ou encore de dégradation du solvant lui-même. Rien n'empêche alors que la fraction 1 soit associée avec une partie du créosote. Donc pour des besoins analytiques, c'est-à-dire, pour faire par exemple un bilan sur l'huile ou encore pour comprendre l'influence des paramètres opératoires sur l'évolution des produits liquéfiés, il semble que le solvant créosote ne

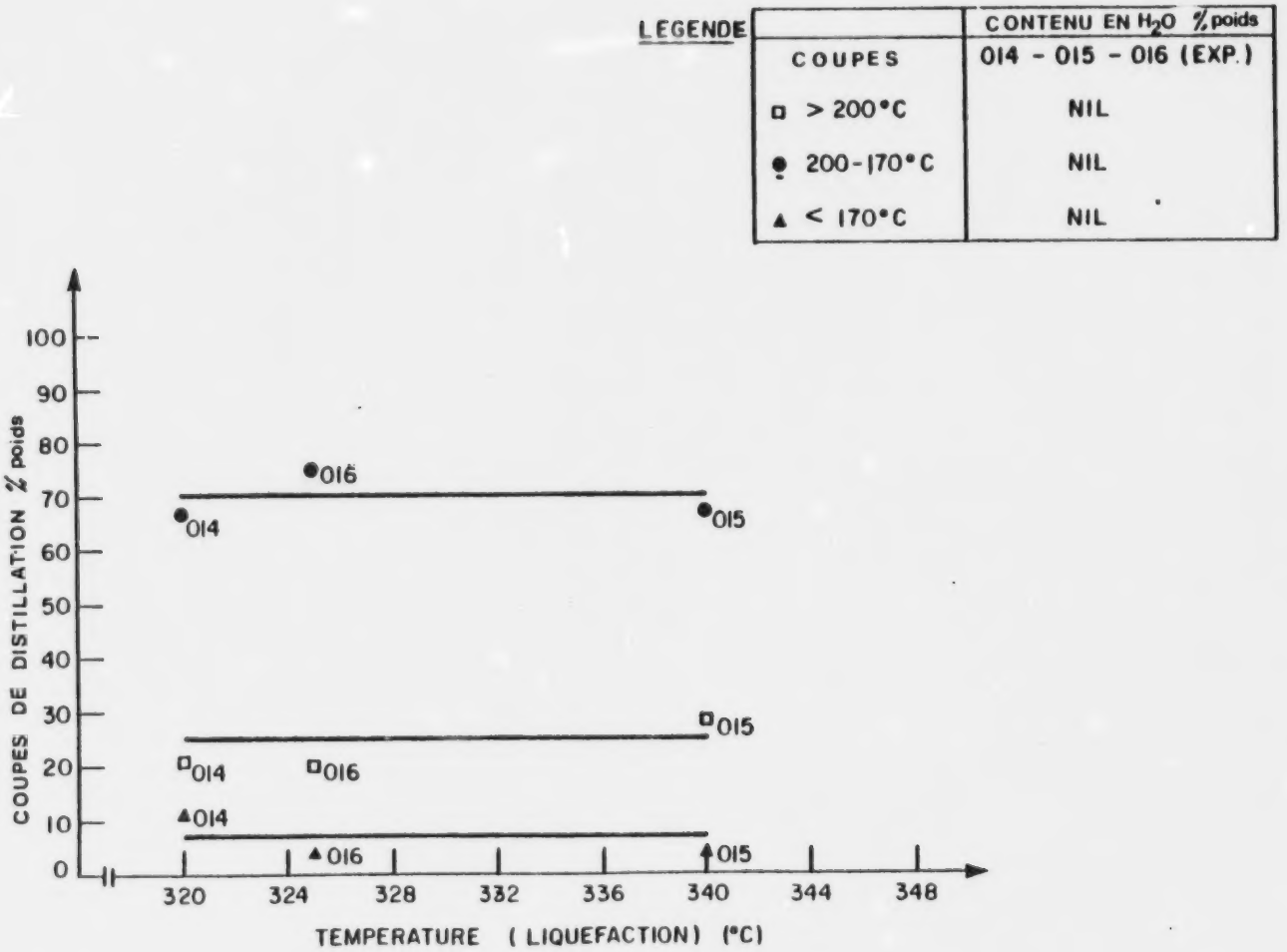


Figure 49. Coupes de distillation vs température (solvant créosote)

soit pas approprié puisqu'il s'associe au soluté ou encore parce qu'il se dégrade thermiquement.

L'éthylène glycol, quant à lui, a aussi un comportement associatif comme le montre la figure 50, tirée des expériences de la série I éthylène glycol. Il s'associe aux trois fractions présentes alors qu'il devrait être inclus dans la fraction 2 (170 - 200°C), son point d'ébullition étant à 197°C. Comme on le voit à la figure 50, le phénomène d'association solvant-soluté diminue lorsque la température de réaction augmente, l'éthylène glycol étant de plus en plus récupéré dans la fraction correspondant à son point d'ébullition, c'est-à-dire, la fraction 2.

Un chromatogramme (figure 51) de l'éthylène glycol ayant passé dans le réacteur aux conditions standards (336°C et 3,6 min) montre que ce dernier ne se décompose pas thermiquement ou très peu. S'il se comporte de la même manière en présence de matériel solubilisé, la diminution du phénomène associatif viendrait alors du changement de nature du matériel solubilisé qui se dégraderait alors thermiquement: dépolymérisation du matériel liquéfié, ouverture de cycle, déshydratation etc. L'éthylène glycol n'est donc pas approprié pour ce genre de séparation solvant-soluté.

La caractérisation chimique de chacune des fractions de distillation a été entreprise par CG capillaire et une calibration de temps d'élution de différents produits phénoliques a été réalisée comme le montre le figure 52. Un chromatogramme de la fraction 1 (< 170°C) tiré de l'expérience 003-05, figure 53, montre que dans cette fraction seulement, il y a un très grand nombre de produits de décomposition. Par rapport à la calibration précédemment établie, du Guaïacol, de l'éthylguaïacol et du naphtol

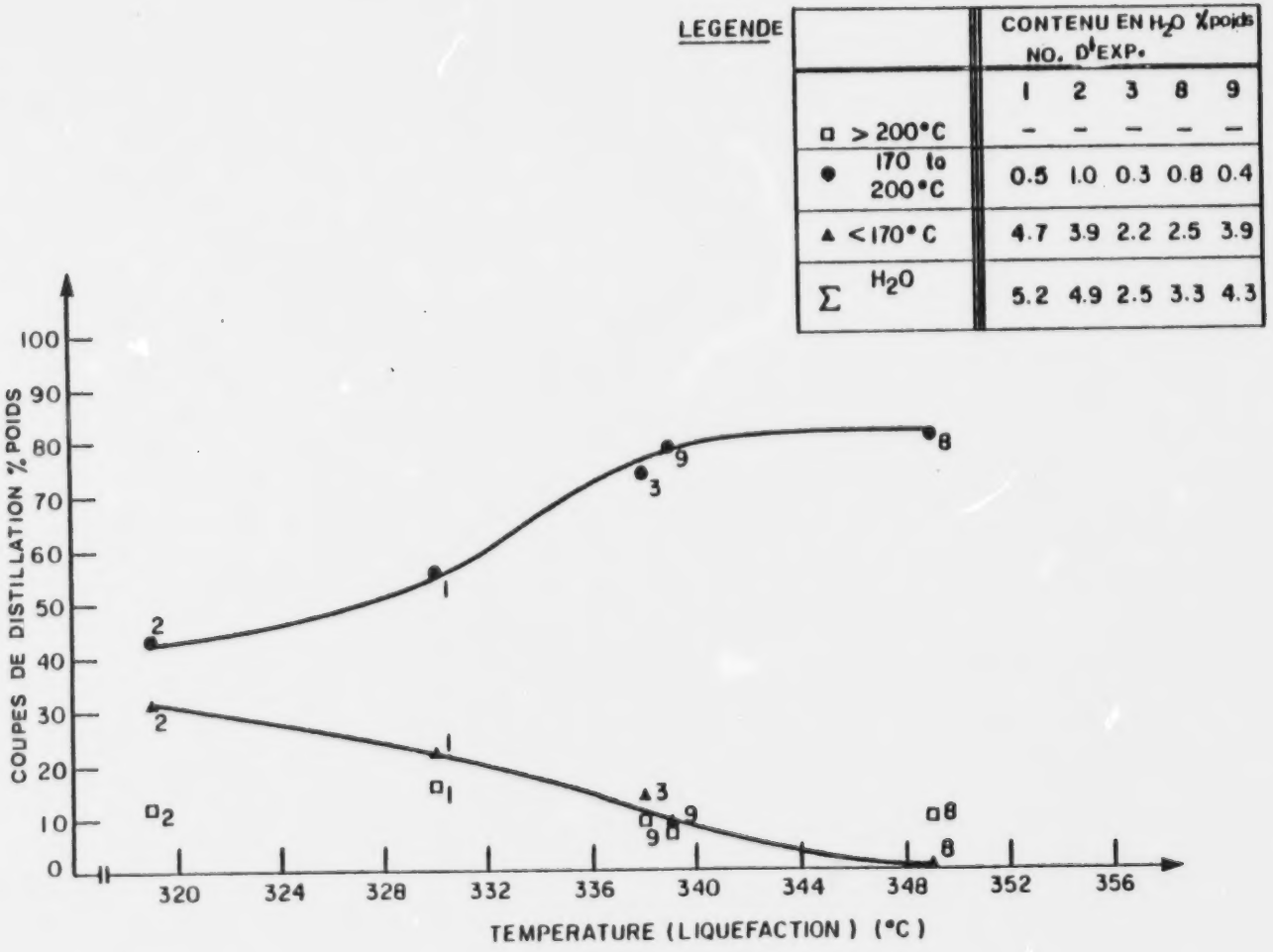
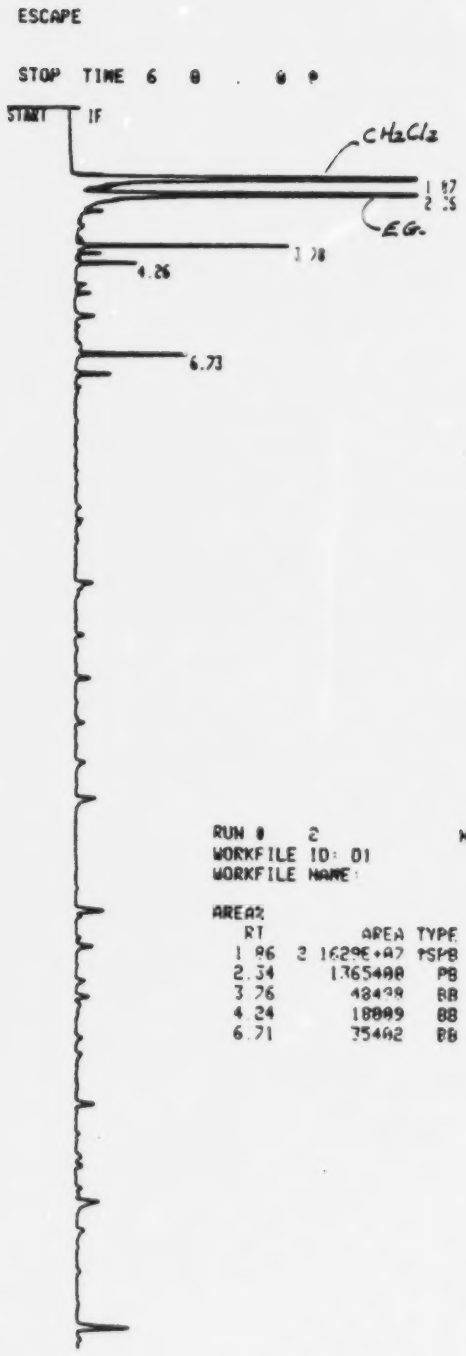


Figure 50. Coupes de distillation vs température (éthylène glycol, série 1)



RUN 0 2 NOV/07/84 10:47:53
WORKFILE ID: 01
WORKFILE NAME:

AREA%

RT	AREA	TYPE	AR/HT	AREA%
1 96	2 1629E+07	PSPB	0 843	93 647
2.34	1365408	PB	0.834	5 912
3 76	48439	BB	0 033	0 210
4 24	18089	BB	0.039	0 078
6.71	35402	BB	0.046	0 153

Figure 51. Chromatographie gazeuse: éthylène glycol sortie réacteur

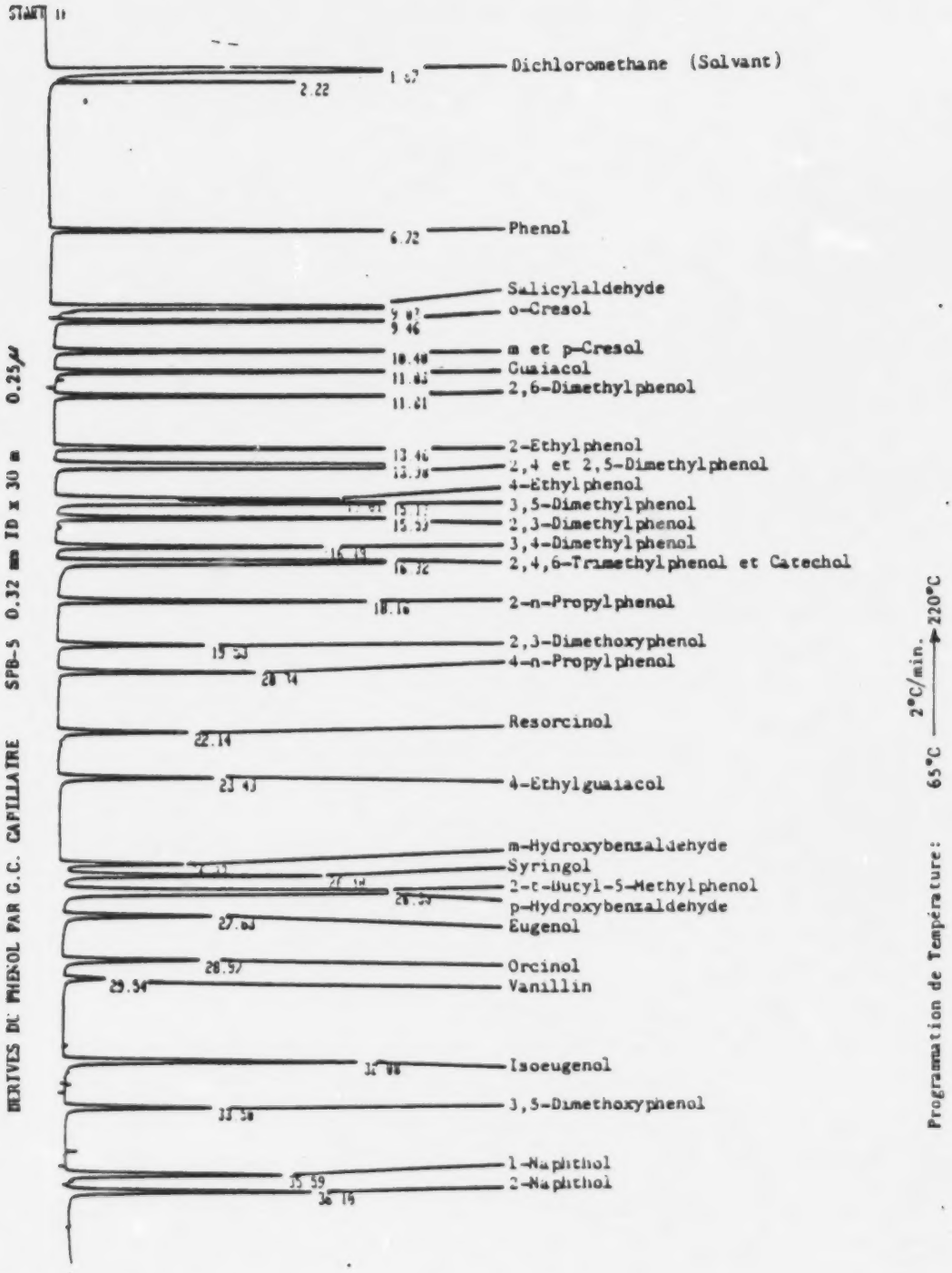


Figure 52. Calibration des temps d'élution de produits phénoliques

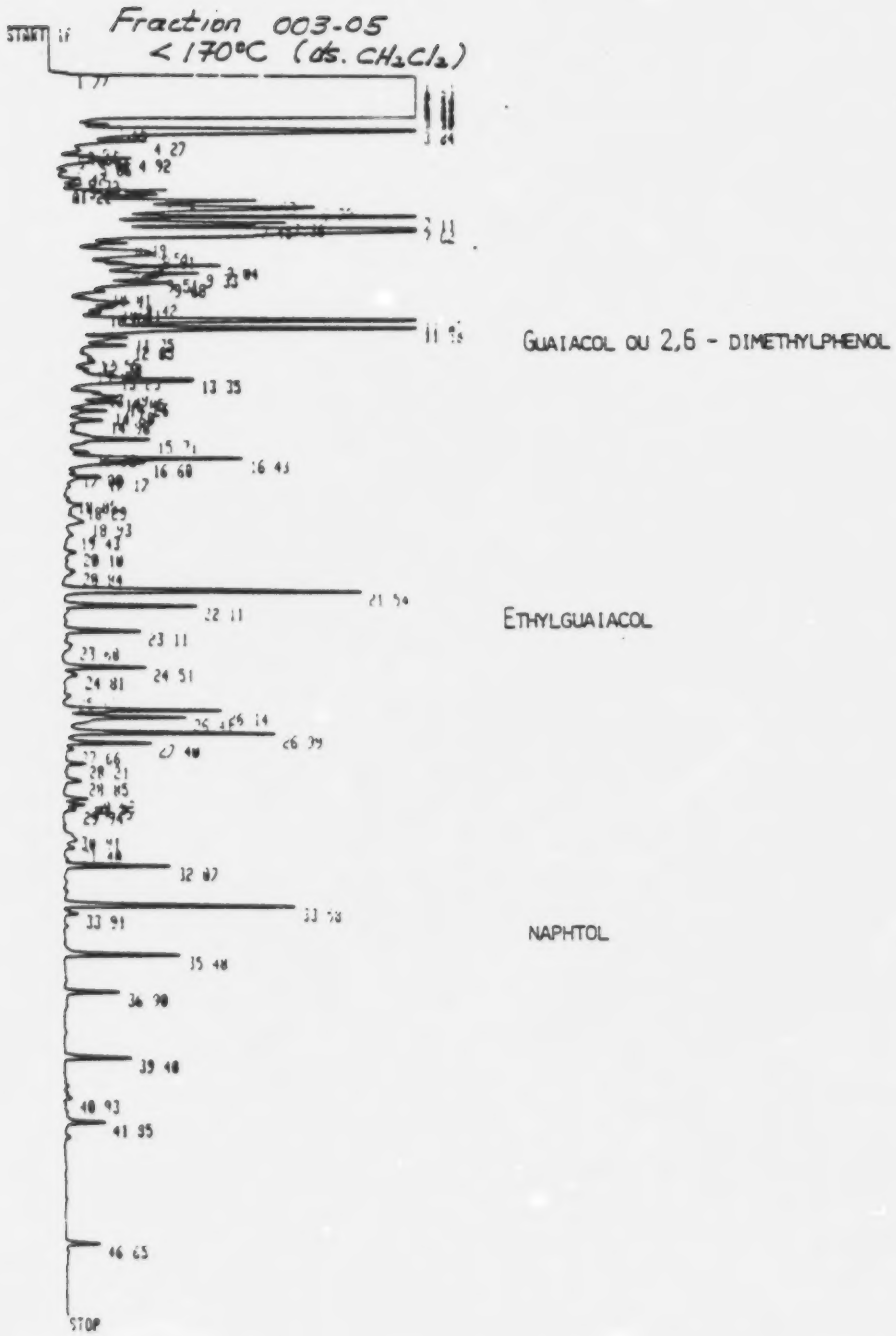
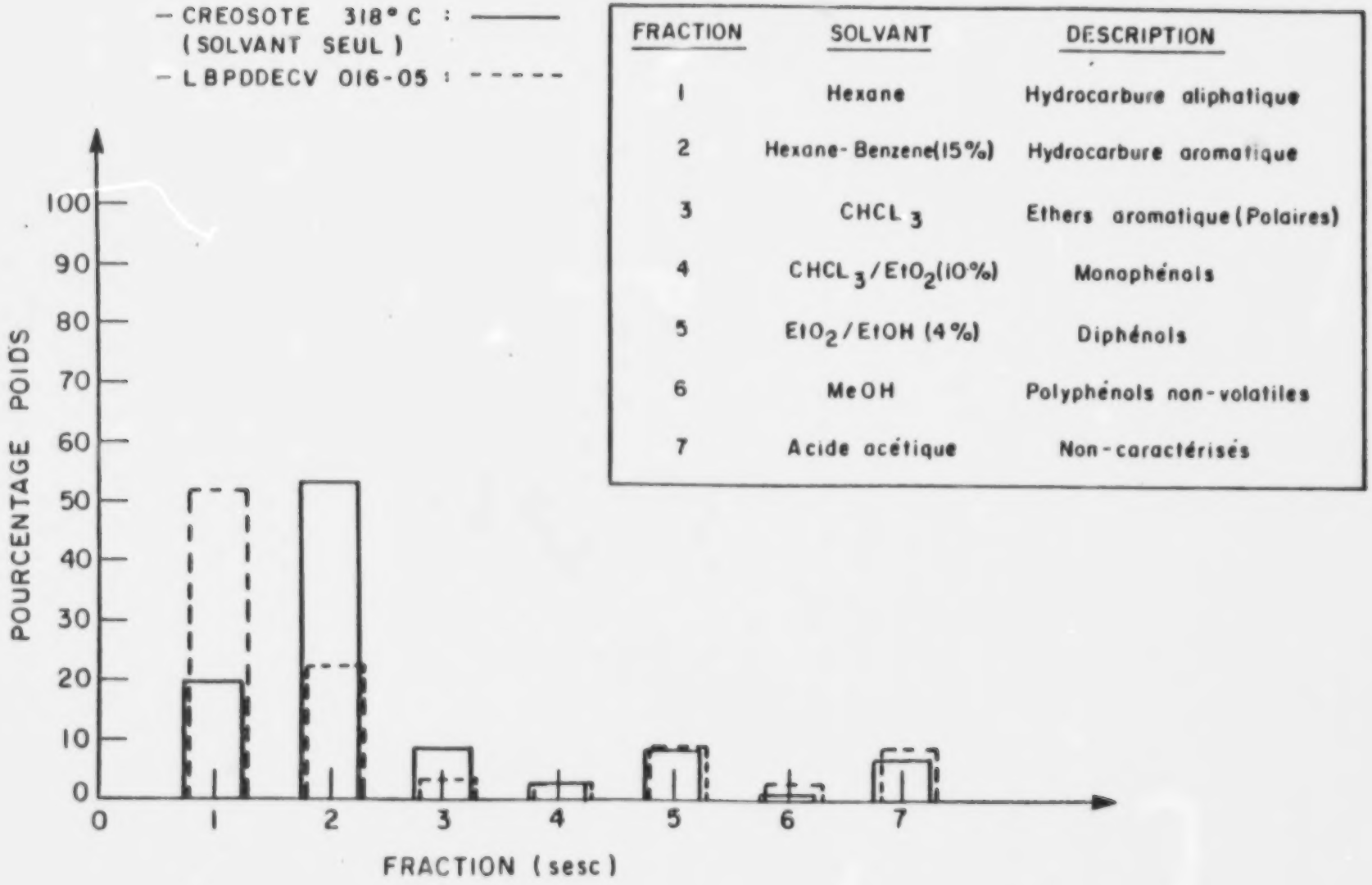


Figure 53. Chromatographie gazeuse, fraction de l'huile dérivée du bois, point d'élution < 170°C

seraient du nombre des produits. Compte tenu des difficultés de séparation de solvant par distillation et de la complexité ainsi que des efforts requis pour de telles analyses chromatographiques, il a été décidé de ne pas poursuivre dans cette voie.

4.1.4.2 Techique S.E.S.C.

Des efforts analytiques, utilisant la technique S.E.S.C., entrepris par le groupe de B.C. Research sur la phase liquide de nos échantillons ont permis d'obtenir des résultats tels que montrés aux figures 54 et 55. Sur ces figures, la séquence de solvants ainsi que la nature des produits dérivés du bois associés à l'extraction de chacun de ces solvants (fractions) y sont indiquées. À la figure 54, le créosote de départ, amené aux températures de réactions communes (318°C), se retrouve distribué dans toutes les fractions. Le filtrat de l'expérience DECV016, contenant l'huile dérivée du bois et le solvant créosote, est aussi distribué dans toutes les fractions. Il est donc à peu près impossible de déterminer la proportion des différentes familles de produits présentes et encore moins de faire une étude de l'évolution de ces différentes familles en fonction de la température de réaction (pour d'autres échantillons par exemple). Tout au plus, dans ce cas-ci, les fractions 5, 6 et 7 auraient été augmentées indiquant la présence de composés de type bi-phénolique et poly-phénolique non-volatils. Pour le cas de l'éthylène glycol, la technique S.E.S.C. s'applique mieux puisque le solvant est élué de façon davantage sélective dans deux ou trois fractions seulement (figure 55). À partir de cette figure 55, il est possible de voir que les produits de liquéfaction se concentrent dans les fractions 4, 5, 6 et 7. Si on considère que le solvant est élué à peu près de la même manière en présence de matériel solubi-



FRACTION	SOLVANT	DESCRIPTION
1	Hexane	Hydrocarbure aliphatique
2	Hexane-Benzene(15%)	Hydrocarbure aromatique
3	$CHCL_3$	Ethers aromatique (Polaires)
4	$CHCL_3/EtO_2$(10%)	Monophénols
5	EtO_2/EtOH (4%)	Diphénols
6	MeOH	Polyphénols non-volatiles
7	Acide acétique	Non-caractérisés

Figure 54. S.E.S.C. SERIE CREOSOTE

FRACTION	SOLVANT	DESCRIPTION
1	Hexane	Hydrocarbures aliphatiques
2	Hexane /Benzene 15%	Hydrocarbures aromatiques
3	$CHCL_3$	Ethers aromatiques(Polaires)
4	CH_3Cl_3/EtO_2(10%)	Monophénols
5	EtO_2/EtOH (4%)	Diphénols
6	MeOH	Polyphénols non-volatiles
7	Acide acétique	non-caractérisé

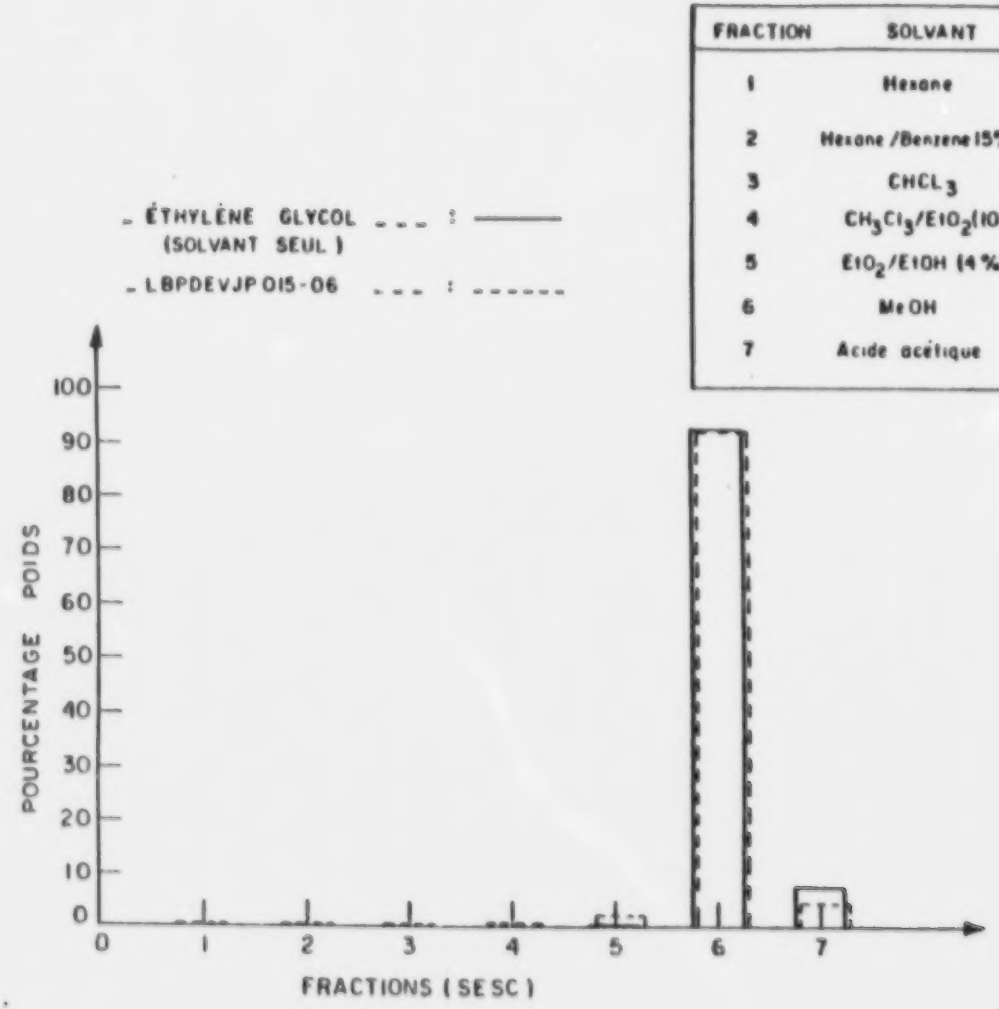


Figure 55. S.E.S.C. : SÉRIE ÉTHYLÈNE GLYCOL

lisé ce qui semble être à peu près le cas comme le montrent les quantités de solvant impliquées dans les fractions 6 et 7 avant comme après liquéfaction, il est possible de quantifier la répartition de l'huile dans chacune des fractions S.E.S.C. puisque les bilans sur l'huile et l'eau de réaction sont connus et permettent de quantifier la proportion huile (solvant et eau/soivant). La proportion de chacune des fractions S.E.S.C. pour un cas typique d'huile dérivée du bois en présence d'éthylène glycol (327°C, 6 min) est indiquée au tableau 16 avec, comme comparaison, la distribution des fractions obtenues sur une huile dérivée d'un autre procédé, le procédé PERC. Comme le poids moléculaire des produits liquéfiés augmente avec le numéro de la fraction, ce qu'indique ce tableau alors, c'est que le poids moléculaire du matériel liquéfié sous ces conditions est élevé. Le matériel liquéfié est donc relativement peu dégradé thermiquement, celui-ci étant majoritairement composé de matières non-volatiles (fraction (6+7) à 65,6%) comparé au procédé PERC.

Des analyses supplémentaires de densité, de viscosité et de composition élémentaire sur les deux mêmes expériences témoins, avec le solvant créosote (DECV016-05) et avec le solvant éthylène glycol (015-06), à des températures et temps de résidence à peu près identiques (325 - 327°C, 5-6 min)(tableaux 17 et 18), montrent que la densité et la viscosité du filtrat augmente par rapport au solvant pur à cause de la présence de matériel solubilisé. La viscosité de l'huile dérivée du bois est plus grande que 21 cps (solvant créosote) et plus grande que 70 cps dans le cas de l'expérience avec l'éthylène glycol. La valeur des densités des huiles dérivées du bois obtenues à partir de ces tableaux et des rendements en huile et en eau est de 1,306 g/ml pour l'huile dérivée du bois en présence d'éthylène glycol et de 1,219 g/ml pour l'huile obtenue en présence de

Tableau 16. Séparation S.E.S.C. des huiles dérivées du bois: procédé U de S et PERC

Fractions Schaleger and Davis	% huile TR-12 ALBANY (PERC)	Fractions B.C. Research	% huile LBPDcvjp 015-06 (U. de S.)
1 + 2	6	1 + 2	2,8
3	12	3	2,8
4	21	4	4,7
5	34	5	24,0
6	14	6 + 7	65,6
7 - 9	13		

Tableau 17

RÉSULTATS : PHASE LIQUIDE

SÉRIE CRÉOSOTE : CAS TYPE : T = 325°C
θr = 5 min.

ÉCHANTILLON	% H_2O	ANALYSE ÉLÉMENTAIRE (%)			DENSITÉ	VISCOSITÉ (21°C)
		C	H	O	(g/ml)	(cps)
CRÉOSOTE (PUR)	< 0.05	90.0	6.7	1.24	1.052	21
DECV016-05	0.1	89.6	6.6	2.4	1.062	27

ANALYSE ÉLÉMENTAIRE DE L'HUILE DÉRIVÉE DU BOIS (PAR BILAN) :

C : ≃ 82.5 %

H : ≃ 5.5 %

O : ≃ 17.0 %

Tableau 18

RÉSULTATS : PHASE LIQUIDE (suite)

SÉRIE ÉTHYLÈNE GLYCOL : CAS TYPE : T = 327°C

θr = 6 min.

ÉCHANTILLON	% H_2O	ANALYSE ÉLÉMENTAIRE (%)			DENSITÉ	VISCOSITÉ (21°C)
		C	H	O	(g/ml)	(cps)
E. GLYCOL (PUR)	1.2	37.9	9.8	52.43	1.112	70
LBPD 015-06	1.9	39.0	9.5	49.7	1.122	83

ANALYSE ÉLÉMENTAIRE DE L'HUILE DÉRIVÉE DU BOIS (PAR BILAN) :

C : ≃ 69 %

H : ≃ 7 %

O : ≃ 24 %

créosote. L'eau associée avec l'huile dérivée du bois en présence de créosote n'est que de 0,3 à 0,7% alors que jusqu'à 10% d'eau pyrolytique est associée avec l'huile dérivée du bois en présence d'éthylène glycol, indiquant la nature hydroscopique de ce solvant.

La composition élémentaire de ces produits primaires (telle qu'obtenue par bilan de masse et composition élémentaire, (tableaux 17 et 18), montre qu'il s'agit d'une huile fortement oxygénée contenant entre 17 et 24% d'oxygène. Étant donné que le bois initial (le Populus Deltoïdes) et la cellulose (ici Tembec) contiennent entre 44 et 50% d'oxygène en poids, le degré d'enlèvement d'oxygène peut s'avérer un indice de sévérité du traitement thermique. Ainsi, l'huile dérivée du bois en présence d'éthylène glycol est moins dégradée que celle obtenue en présence de créosite (les conditions thermiques et de temps de résidence étant identiques, 325 - 327°C, 5-6 min).

Conclusion

En conclusion, la caractérisation des produits récupérés sous forme liquide (solvant, huile et eau) par voie de distillation et d'analyse chromatograhique s'avère longue et très difficile. Les constituants huile et solvant ne sont pas séparés en différentes fractions de distillation (trois). De plus, le solvant (autant créosote qu'éthylène glycol) s'associe au matériel solubilisé et masque le changement du matériel solubilisé dans les différentes fractions en fonction des paramètres opératoires. Les produits de la liquéfaction sont très complexes et nombreux comme l'a montré un chromatogramme d'une seule fraction.

L'approche de fractionnement par voie de chromatographie par solvant (S.E.S.C.) s'avère plus prometteuse. La technique a déjà été appliquée et calibrée sur des huiles dérivées du bois et lorsque dans notre cas, le solvant ne masque pas trop la répartition des huiles dérivées du bois dans chacune des fractions, (ce qui est le cas de l'éthylène glycol et non du créosote), cette technique est utile parce qu'elle permet d'identifier les grandes familles de produits composants ces huiles et qu'ainsi, elle peut être un outil intéressant pour suivre les effets du procédé sur les produits.

Les huiles de liquéfaction ont des poids moléculaire assez élevé dont spécialement celles obtenues en présence du solvant éthytlène glycol, comme l'a montré la technique S.E.S.C. Ces huiles sont fortement oxygénées, 24% d'oxygène en présence d'éthylène glycol et 17% d'oxygène en présence de créosote. Il semble de plus en plus certain que le solvant influence la nature des produits et qu'ainsi, les interactions solvant-substrat et solvant-soluté sont très importantes. Dans le cas de l'éthylène glycol, ce dernir produit, par rapport au solvant créosote, du matériel liquéfié moins dégradé thermiquement comme le montre la quantité d'oxygène plus élevée (24% par rapport à 17%), le poids moléculaire ainsi que la densité plus élevés (1,036 g/ml par rapport à 1,219 g/ml). De plus, l'éthylène glycol permet que jusqu'à 10% d'eau pyrolytique soit associée avec le matériel liquéfié alors que pour le créosote à peine 0,3 à 0,7% d'eau pyrolytique y est associée indiquant que l'éthylène glycol est un solvant beaucoup plus hydrophilique que le créosote.

Les produits de liquéfaction sont très complexes. Leur nature peut être influencée par le type de solvant employé. La caractérisation de ces produits en présence de solvant s'avère difficile. La technique S.E.S.C., l'analyse élémentaire sur les liquides ainsi que les mesures de densité sont les techniques qui fonctionnent le mieux pour caractériser ces produits, alors que les techniques de distillations et chromatographie sont très longues et donnent peu de résultats.

4.2 Liquéfaction fractionnée

4.2.1 Conversion du bois

L'approche de liquéfaction fractionnée qui vise la récupération des trois composants principaux du bois est techniquement réalisable dans le réacteur utilisé jusqu'ici lorsque des conditions douces de température sont employées (< 240°C). De plus, le rôle protecteur de la molécule de glycol vis-à-vis de la chaîne cellulosique, tel qu'identifié à partir des résultats de liquéfaction intégrale, permettent d'entrevoir de bons résultats de liquéfaction fractionnée. Par exemple, la cellulose peut rester intacte sous forme de résidu solide, alors que les deux autres constituants (hémicellulose et lignine) peuvent être récupérés en solution dans le phase liquide.

Des expériences préliminaires (expériences 029/030/031, tableaux 19 et 20) réalisées dans l'unité de liquéfaction avec ce même solvant éthylène glycol, visant à récupérer un des deux constituants à la fois, soit la lignine ou les hémicelluloses, avec la cellulose du bois, montrent que cette façon de procéder n'est techniquement par réalisable (figures 56, 57

Tableau 19. Liquéfaction fractionnée: conditions opératoires expériences 029, 030, 031-037, 038 (PDU)

Conditions d'expériences		Numéros d'expériences				
		029	030	031	037	038
PRÉTRAITEMENT	Solvant	éthylène glycol	éthylène glycol	éthylène glycol	éthanol/ eau 50:50	éthylène glycol
	Matériel de départ	P.D.	P.D.	P.D.	P.D.	Wapa
	Concentration (% poids) (base humide)	8	8	8	10	8
	Gradient de pression (MPa)	32,4	32,4	32,4	27,9	34,5
	Température finale (°C)	132	165	199	191	199
	Temps de résidence final (min)	30	27,7	16,7	23	23,3
	Conversion finale (%) (base sèche)	5,9	16,7	31,3	34,1	32,6
	Numéro d'échantillon	029-04	030-05	031-8	037-05	038-05
RÉACTEUR	Température de réaction (°C)	227	222	221	228	237
	Temps de résidence (min)	6,3	8,3	7,2	8,0	5,6
	Conversion % (sèche)	19,1	30,2	35,6	42,0	38,4

Tableau 20. Liquéfaction fractionnée: conditions de prétraitement détaillées 029, 030, 031-037, 038

	Prétraitement					
No d'échantillon	Température (°C)	Gradient de pression (MPa)	Nombre de passes	Temps de résidence (min)	Conversion (base sèche) (% poids)	Remarques
029-01	136	0	0	0-5	2,3	
029-02	134	30,2	0,9	13,7	0,6	
029-03	132	32,3	1,9	30,0	5,9	
030-01	130	0	0	0-5	8,5	
030-02	145	0	0	0-5	13,2	Montée en température
030-03	147	31,0	2,1	24,0	15,4	
030-04	159	0	0	0-5	16,7	Montée en température
—	159	32,2	2,4	27,7	—	avant l'envoi au réacteur
031-01	170	0	0	0-5	21,7	
031-02	170	29,8	2,1	23,7	19,2	
031-03	186	0	0	0-5	21,1	Montée en température
031-04	186	31,9	—	0-5	20,5	sortie de la vanne
031-05	186	31,9	2,3	26,0	24,8	
031-06	198	0	0	0-5	27,7	Montée en température
031-07	198	32,6	1,5	16,7	31,3	
037-01	166	0	0	0-5	9,4	
037-02	168	30,2	2,7	20,7	18,1	
037-03	194	0	0	0-5	26,8	Montée en température
037-04	191	27,9	3,1	23	34,1	
038-01	164	0	0	0-5	29,0	
038-02	164	30,0	3,3	23,3	30,8	
038-03	199	0	0	0-5	31,7	Montée en température
038-04	199	34,5	3,3	23,3	32,6	

LEGENDE : PD. 1 PRETRAITEMENTS, 3-7; REACTEUR, 9; NO D'ECHANTILLONS, 01-04.

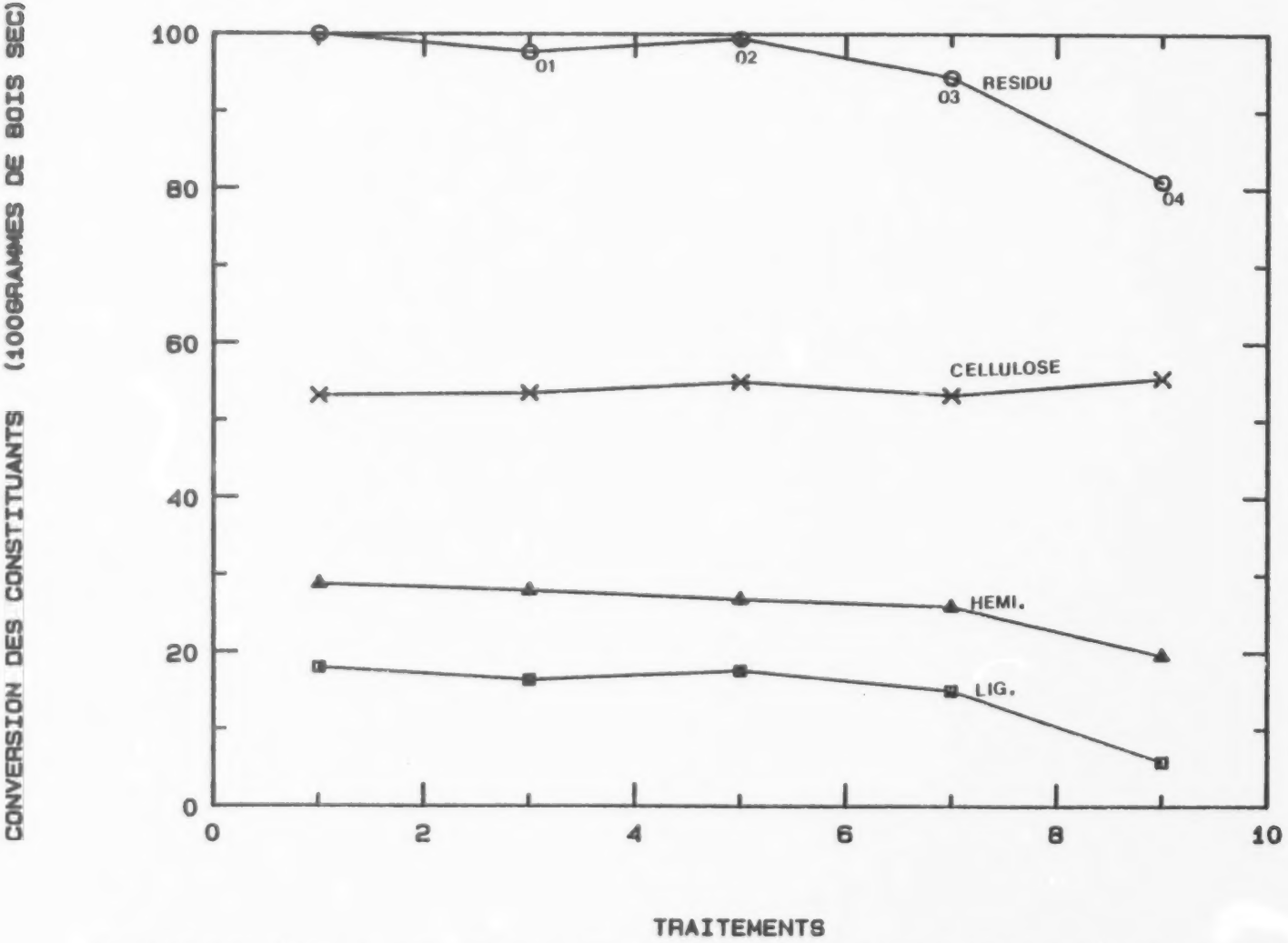


FIGURE 56. PROFIL DE CONVERSION DES CONSTITUANTS DU BOIS VS TRAITEMENTS (029)

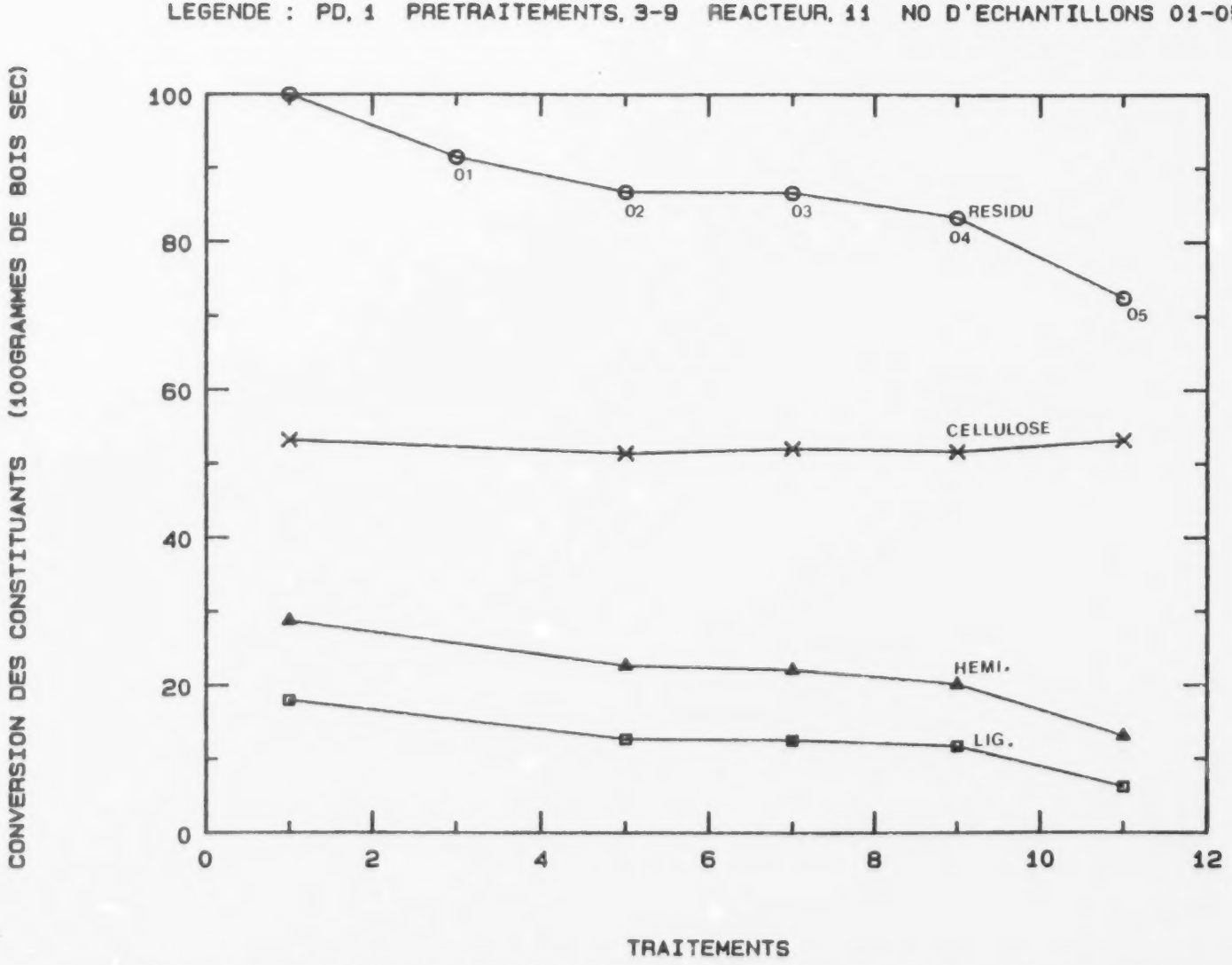


FIGURE 57. PROFIL DE CONVERSION DES CONSTITUANTS DU BOIS VS TRAITEMENTS (030)

LEGENDE : PD, 1 PRETRAITEMENTS, 3-15 REACTEUR, 17 NO D'ECHANTILLONS 01-08

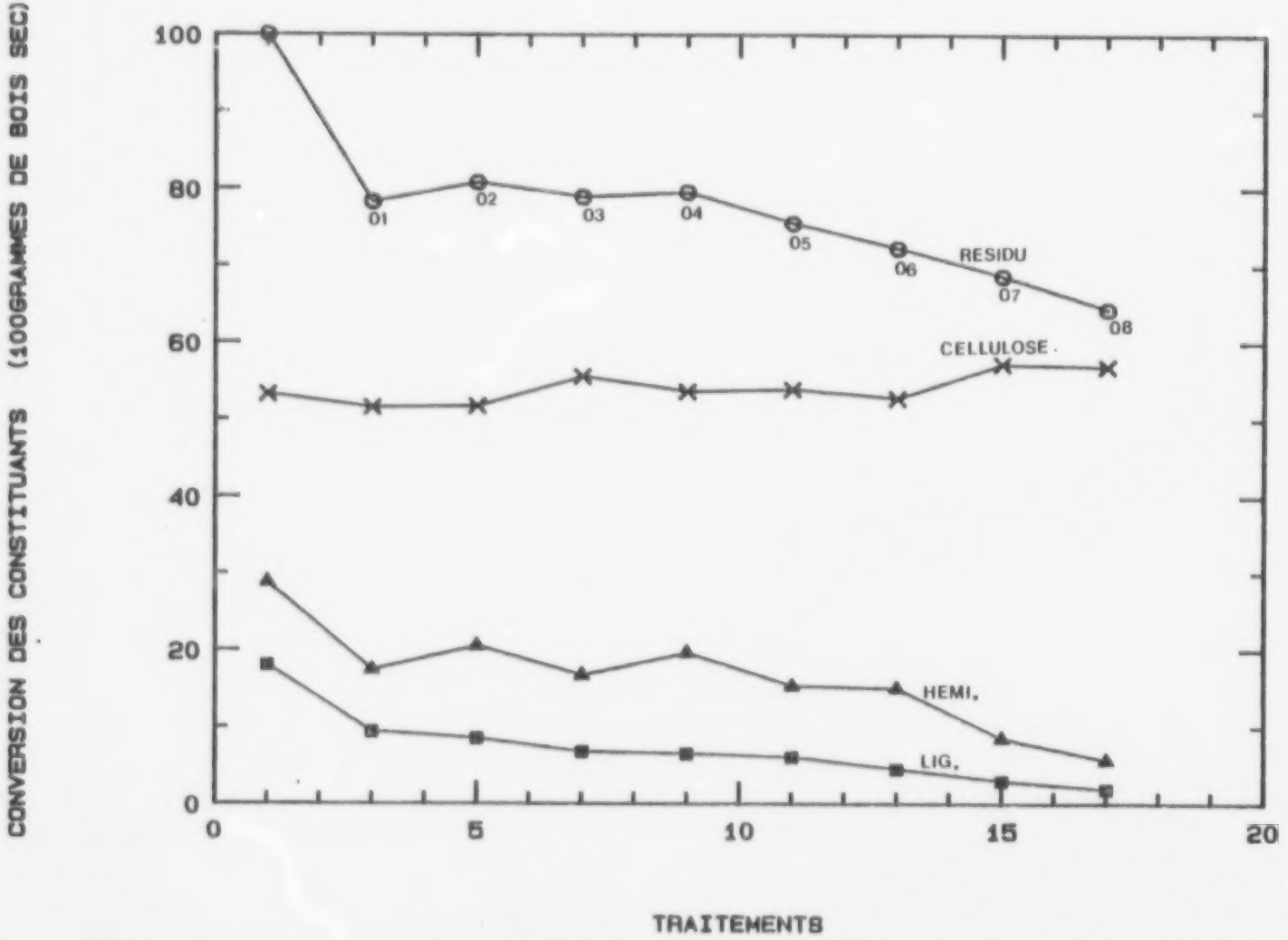


FIGURE 58. PROFIL DE CONVERSION DES CONSTITUANTS DU BOIS VS TRAITEMENTS (031)

et 58), puisque dans le meilleur des cas (figure 56), on solubilise théoriquement les deux tiers de la lignine tout en "touchant", c'est-à-dire en solubilisant le tiers des hémicelluloses. Le but n'est pas atteint puisque, dans ce cas-ci, les hémicelluloses ne sont pas récupérées entièrement avec la fraction cellulosique. L'approche de liquéfaction fractionnée qui sera suivie par la suite sera celle où les hémicelluloses et la lignine sont solubilisées en entier tout en essayant de ne pas convertir la cellulose. Ce sont les résultats anticipés par les expériences 031, 037, 038 (tableaux 19 et 20). Toutefois, dans ces expériences 029, 030, 031, la cellulose n'a pas été convertie, ce qui permet d'anticiper de bons résultats avec la deuxième approche de récupération des produits "lignine" et "hémicellulose".

4.2.2 Capacités solvolytiques de différents solvants

Outre l'éthylène glycol qui est un bon solvant des hémicelluloses et de la lignine, l'acétone, le furfural et l'éthanol sont aussi intéressants parce que dérivables du procédé ou plus précisément dérivables de la fraction carbohydrate du bois par fermentation. Quelques expériences préliminaires (032 à 036), conduites avec ou sans eau ajoutée dans un petit autoclave vibrant ont été réalisées pour mesurer l'efficacité solvolytique de ces solvants (tableau 21), sur du Populus Deltoïdes sous forme de "farine". Seules les expériences 034 et 036 montrent des conversions du bois suffisamment grandes pour espérer une solubilisation avancée de la lignine et des hémicelluloses. L'éthanol seul, sans eau ajoutée, convertit peu le bois (exp. 032; 17,4% de conversion à 200°C), comparé à l'éthylène glycol, qui aux mêmes températures, 199°C donne des conversions de l'ordre de 30% (tableau 19). De plus, lorsque l'eau est mélangée à l'éthanol (50:50 en

Tableau 21. Conditions opératoires et conversions 032 à 036
Organo-solvants de lignine (EtOH, acétone, furfural
bois: Pupulus Deltoïdes

Conditions d'expériences	Numéro d'expérience				
	032	033	034	035	036
Solvant (type)	EtOH (95%)	EtOH (95)	acétone/eau	Furfural	EtOH/eau
Conci (% poids) (base: bois humide)	8,45	8,66	5	5	5
Gonflement (hres)	2	12	14	2	14
T (°C)	200	157	220	220	220
Θr (min)	20	20	60	60	60
Solvant (% Poids) / eau poids	17,4	17,5	1,0	pur	1,0
Conversion (m.f.) % poids	10,3	4,5	51,5	27,0	54,56

poids) des conversions plus favorables sont obtenues (54,6% à 220°C). Des conversions du même ordre (51,5%) sont obtenues avec un mélange acétone/eau à la même température, 220°C. Le furfural seul, à 220°C, donne des conversions assez faibles, 27%. Les mélanges acétone/eau et éthanol/eau donnent des conversions du bois de l'ordre de celles que l'on obtient si la lignine et les hémicelluloses sont tous les deux convertis (> 47%) à des températures pas trop élevées (220°C).

À ces mêmes températures environ (200 - 200°C), l'éthanol seul et le furfural seul donnent des conversions faibles et de beaucoup inférieures au seuil de 47% (17 et 21%). Est-ce que la cellulose présente dans le bois est gardée intacte après conversion avec ces nouveaux solvants? Est-ce que la lignine et les hémicelluloses sont solubilisées entièrement? Les résultats de conversion de chacun des constituants du bois ainsi que leur représentation graphique sont indiqués à la figure 59 et au tableau 22. Ainsi, pour les expériences 034 et 036, les niveaux de conversion de la lignine et des hémicelluloses sont bons, atteignant respectivement 83% et 93,4% pour l'expérience 034 et 94,4%, 91% pour l'expérience 036, alors que pour les autres expériences éthanol (95%) et furfural pour, ils sont à peine de 50%. Cependant, ces solvants n'ont pas un effet protecteur vis-à-vis de la cellulose, à ces températures de réaction (220°C), aussi bon que l'éthylène glycol. Une bonne partie de la cellulose (= 20%) est convertie et solubilisée dans la phase liquide, ce qui ne permet pas de récupérer toute la cellulose non-dégradée sous forme solide en plus de compliquer la récupération et la valorisation des produits. De la même manière, le furfural ne protège pas la cellulose du bois à ces températures (220°C) en plus de ne pas favoriser la conversion de la lignine et des hémicelluloses.

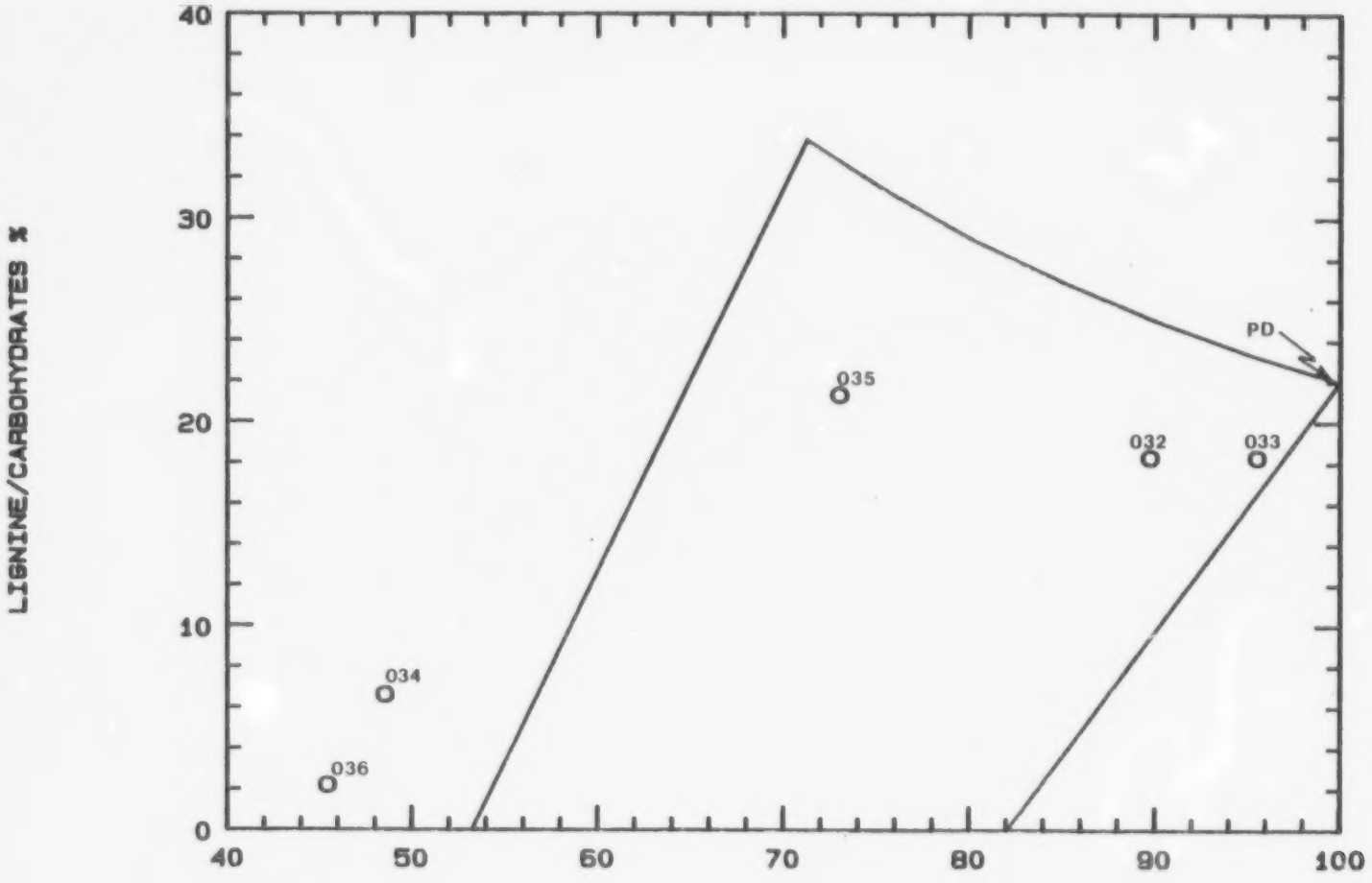


FIGURE 59. BILAN DE MASSE : PRETRAITEMENT ORGANO-SOLVOLYTIQUE (032-036)

Tableau 22. Bilan de masse: expériences de prétraitement sur les constituants organo-solvolytiques, 032 à 036 du résidu solide

Numéro d'expérience	Conversion % base sèche	Pourcentage %			Résidu (g)	Masse (G)			$\frac{\text{lig.}}{\text{ose+hémi}} \times 100$
		ose	lig.	hémi		ose	lig.	hémi	
032	10,3	62,0	15,5	22,5	89,7	55,6	13,9	20,2	18,3
033	4,5	62,2	15,5	22,3	95,5	59,4	14,8	21,3	18,3
034	51,5	89,8	6,2	4,0	48,5	43,5	3,0	1,9	6,6
035	27,0	61,5	17,5	21,0	73,0	44,9	12,8	15,3	21,3
036	54,6	92,1	2,2	5,7	45,4	41,9	1,0	2,6	2,2

Légende: ose: alpha cellulose
lig : lignine
hémi: hémicellulose
bois utilisé: Populus Deltoïdes

En résumé, l'éthanol et l'acétone (associés avec de l'eau (50:50)) ont montré qu'ils étaient de bons solvants pour convertir la lignine (94 et 83% de conversion) et les hémicelluloses (91 et 93% de conversion) du bois (Populus Deltoïdes). L'éthanol et le furfural seul ne favorisent pas la solubilisation du bois. Il reste à vérifier si l'acétone seul a le même comportement de ne pas favoriser la conversion du bois.

D'autres expériences préliminaires de fractionnement conduites dans le même autoclave vibrant "batch" ont été faites en vue de tester l'effet d'un acide (HCl) ainsi que l'éthylène glycol en présence d'un bon solvant organique, ici l'éthanol (associé avec de l'eau) sur la solubilisation du bois. Le bois utilisé est en fait le résidu de fractionnement aqueux FPT-8 sur lequel la plupart des hémicelluloses (65%) ont été enlevées en même temps qu'une petite partie de la lignine (18%). L'approche de fractionnement visée cette fois-ci est celle où les hémicelluloses sont d'abord enlevées en milieu aqueux alors que la lignine de ce résidu est enlevée en milieu organo-solvolytique. Le plus de cellulose possible est espéré être récupéré sous forme solide. Le résidu de fractionnement est obtenu dans un système mis au point par le laboratoire de recherche Chornet qui ne sera pas décrit ici. Ce résidu constitue le substrat de base pour tester la capacité solvolytique de d'autres solvants, de même que sa susceptibilité réactionnelle, c'est-à-dire solubilisation plus ou moins grande de la cellulose et de la lignine. Les expériences ont été conduites en présence d'éthanol/eau sans acide et avec acide (HCl) de même qu'avec un mélange éthylène glycol/éthanol/eau. Le bois frais de départ, le Populus Tremuloïdes provenant de Mégantic (Québec), a aussi été testé dans une expérience. Les conditions opératoires sont résumées au tableau 23. Au

Tableau 23. Conditions opératoires et conversions 023 à 028 Organo-solvants de lignine avec et sans catalyseurs (éthanol, eau, éthylène glycol, HCl)

Conditions d'expérience	Numéros d'expérience					
	023	024	025	026	027	028
Solvant (type)	Ethan. 95%, eau	Ethan. 95%, eau	Ethan. 95%, eau	Ethan. 95%, eau	Ethyl. glycol, Ethan. 95%, eau	Ethyl. glycol, Ethan. 95%, eau
$[\,]_i$ (%)	6,7	4,0	3,1	3,9	3,5	3,4
T (°C)	192	134	104	114	203	207
Θ_r (min)	32	20	20	20	20	20
Matériel de départ	FPT-8	FPT-8	FPT-8	FPT-8	FPT-8	PT-Még.
Ethanol/eau poids/poids	5,0	3,2	2,4	3,3	1,4	1,9
Ethylène glycol/eau poids/poids	—	—	—	—	1,5	1,5
Normalité (HCL) Mole équivalent/l de solvant	—	0,12	0,07	0,11	—	—
Conversion % base - sèche - sans extraits	14,3	27,8	9,8	20,0	27,3	28,6

Légende: $[\,]_i$: concentration initiale (poids/poids de suspension) base: bois humide

T : température de réaction (°C)

Θ_r : temps de résidence

FPT-8 : résidu du fractionnement acide sur le Populus Tremuloïde, Mégantic (PT-MEG).

tableau 24 et à la figure 60, se retrouve le bilan de masse sur les constituants du résidu solide. Du tableau 24, l'expérience 026 ressort comme celle qui est la plus intéressante, la lignine et les hémicelluloses étant complètement converties sans que la cellulose n'ait été solubilisée. Le bilan de masse est toutefois entaché d'une certaine imprécision puisqu'après conversion, plus de cellulose est retrouvée (61 g) que la quantité de cellulose initiale (55 g). En plus de l'expérience 026, les expériences 024 et 025 conduites en présence d'un catalyseur acide (HCl 0,11 - 0,12 normal (N)), montrent qu'un optimumn opératoire peut être obtenu. À faible température (104°C), la conversion est faible (≈ 10%), la quantité de lignine et d'hémicellulose convertie n'est pas totale alors que la cellulose n'a pas été convertie , "touchée". À forte température, 134°C, une partie de la cellulose est convertie alors que la lignine et les hémicelluloses ne sont pas entièrement converties. La température intermédiaire de 114°C permet de convertir toute la lignine et les hémicelluloses tant en préservant la cellulose sous forme solide et donc, forme un optimum de température pour 20 minutes de temps de résidence.

Sans présence d'acide, il faut augmenter la température au-delà de 200°C (203°C, expérience 027) pour retrouver un enlèvement total de la lignine et presque totale pour les hémicelluloses (2,7%, tableau 24), avec l'éthanol/eau/éthylène glycol. La quantité d'éthylène glycol présent n'a pas suffit à protéger la cellulose, une petite partie ayant été convertie (2,4 g, tableau 24). À plus faible température, 192°C, en présence d'éthanol/eau, la cellulose est gardée intacte, alors que la conversion de la lignine est la moins bonne de toutes les expériences. Un contrôle de la réactivité du Populus Tremuloïdes frais, n'ayant pas subi de fractionnement aqueux, montre qu'il est très réactif à 207°C en présence d'éthylène gly-

Tableau 24. Bilan de masse sur les constituants du résidu solide: expériences de prétraitement organo-solvolytique 023 à 028

Numéro d'expérience	Conversion(%) base sèche	Pourcentage œse	lig.	hémi	Résidu (g)	Masse (g) œse	lig.	hémi	$\frac{\text{Lig.}}{\text{œse + hémi}} \times 100$
Pt-még. extraits	0	59,21	7,3	23,4	93,3	55,2	16,1	21,8	20,9
FPT-még-8 (extraits eau)	18,2	77,11	4,6	8,2	76,3	55,2	13,2	7,6	21,0
023	14,3	89,2	5,2	5,6	65,4	58,2	3,4	3,7	5,5
024	27,8	94,5	1,4	4,1	55,1	52,1	0,8	2,3	1,5
025	9,8	94,0	3,0	3,0	68,8	64,7	2,1	2,1	3,1
026	20,0	100,0	0,0	0,0	61,0	61,0	0,0	0,0	0,0
027	27,3	95,2	0,0	4,8	55,5	52,8	0,0	2,7	0,0
028	28,6	93,6	0,0	6,4	66,6	62,4	0,0	4,3	0,0

Légende: œse: alphacellulose
lig.: lignine
hémi: hémicellulose
bois utilisé: Populus Tremuloïdes Mégantic

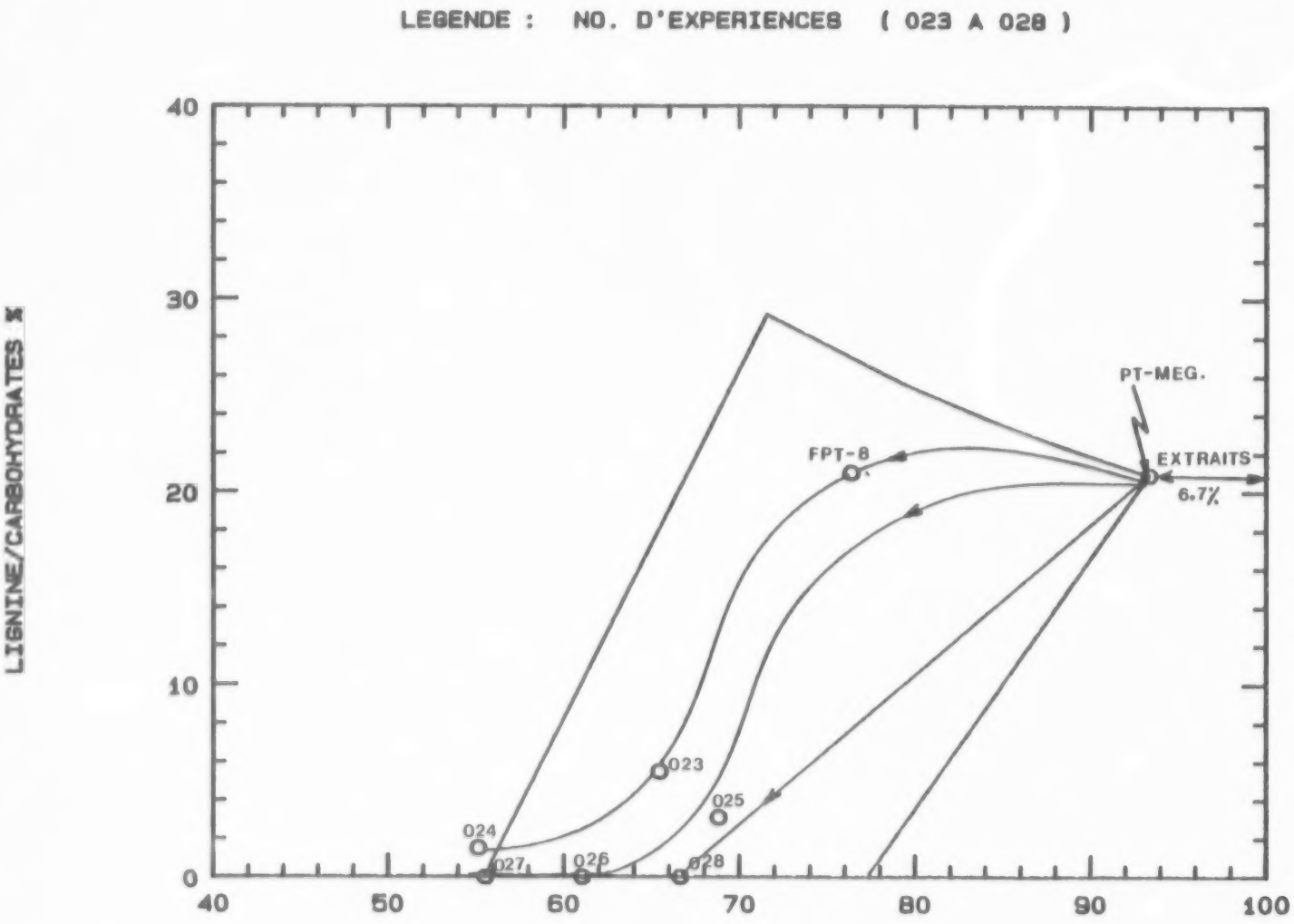


FIGURE 60. BILAN DE MASSE : PRETRAITEMENT ORGANO-SOLVOLYTIQUE (023-028)

col, éthanol/eau, la lignine ayant été complètement convertie. La conversion de 80% des hémicelluloses est bonne, alors que la cellulose demeure intacte.

En conclusion, la présence d'un catalyseur acide, ici l'acide chlorhydrique (HCl, 0,11 - 0,12 N) permet de diminuer la température d'opération jusqu'à 114°C et d'obtenir la conversion totale de la lignine et des hémicelluloses. Un optimum de température en présence de catalyseur peut être obtenu; au-delà de 114°C et spécialement à 134°C une partie de la cellulose se convertit en même temps qu'une petite partie de la lignine demeure attachée à la cellulose. À plus faible température (104°C) toute la cellulose est conservée, alors que la conversion de la lignine et des hémicelluloses n'est pas aussi bonne qu'à l'optimum de température quoique très acceptable: 87% de conversion de lignine et 90% de conversion d'hémicellulose. Le mélange de solvant éthanol/eau/éthylène glycol est capable de convertir toute la lignine autant à partir du résidu de fractionnement qu'à partir du Populus Tremuloïdes frais (203 et 207°C). La conversion des hémicelluloses est aussi très bonne (80 et 88%). Cependant, la cellulose du résidu de fractionnement est plus réactive que la cellulose du Populus Tremuloïdes frais puisqu'elle a été convertie partiellement (4,3%), à une température plus faible (203 au lieu de 207°C).

Conclusion: capacité solvolytique de différents solvants

En conclusion, l'approche organo-solvolytique de fractionnement des constituants du bois visant à récupérer la cellulose solide et les hémicelluloses et la lignine sous forme solubilisée en phase liquide peut être réalisée avec d'autres solvants organiques (avec ou sans catalyseurs) que l'éthylène glycol, aussi dérivables des différentes fractions du bois.

Les mélanges acétone/eau et éthanol/eau favorisent la solubilisation de la lignine (conversion respective de: 83% et 94,4%) et des hémicelluloses (conversion respective de: 93,4% et 91%), à 220°C. Le niveau de conversion est donc très bon. Ces solvants ne jouent pas un rôle protecteur vis-à-vis de la cellulose puisque jusqu'à 20% de la cellulose est aussi solubilisé à cette même température. D'autre part, sans eau ajoutée, l'éthanol (95%) et le furfural ne produisent pas une bonne conversion de la lignine et des hémicelluloses. Au contraire, le furfural solubilise même autant la cellulose que chacun des deux autres constituants, à 220°C. Pour contrôler la solubilisation de la cellulose avec ces solvants (éthanol et acétone) il faut aller vers un compromis, c'est-à-dire réduire la conversion de la cellulose en adoucissant les conditions d'opération: diminution de la température, du temps de résidence ou des deux à la fois, tout en acceptant une moins bonne conversion des deux autres constituants. L'ajout d'éthylène glycol à ces solvants peut s'avérer utile pour conserver la cellulose intacte sans avoir à diminuer trop les conditions d'opération et ainsi garder assez élevée la conversion des deux autres constituants, la lignine et les hémicelluloses. Toutefois, cette tendance n'est pas prouvée

hors de tout doute par les expériences 027 et 028, tableau 24, puisque la température est plus faible (203 207°C) que celle employée avec l'expérience sans ajout d'éthylène glycol 220°C (expérience 036, tableau 22). De plus, l'ajout d'éthylène glycol au mélange éthanol/eau permet une solubilisation totale de la lignine et presque totale des hémicelluloses (80%) tout en conservant la cellulose initiale et ce, à une température plus faible 207°C, expérience 028, que le niveau de 220°C habituellement nécessaire pour atteindre les mêmes conversions de ces constituants.

L'ajout de catalyseurs acide (HCl) permet de diminuer encore plus la température où la conversion de la lignine et des hémicelluloses est complète. La température de 114°C est optimum: au-delà, les mécanismes d'hydrolyse de la cellulose dominent et favorisent la solubilisation de cette dernière alors qu'en dessous, la conversion de la lignine et des hémicellluloses n'est pas aussi bonne.

Ainsi différents solvants organiques, l'ajout de catalyseurs acides (HCl) ainsi que les différentes températures de réaction correspondantes permettent de solubiliser totalement ou presque totalement la lignine et les hémicelluloses. Ainsi, le type de lignine et la nature des hémicelluloses solubilisées peuvent être possiblement contrôlés via des conditions opératoires différentes.

4.2.3 Profil de solubilisation et bilan de masse sur les constituants du bois

4.2.3.1 Profil de solubilisation

Différents solvants organiques sont appropriés pour solubiliser la lignine et les hémicelluloses, comme on l'a vu précédemment. De ceux-ci, le mélange éthanol/eau sera choisi comme solvant alternatif à l'éthylène glycol pour être testé dans l'unité de liquéfaction. Les profils de solubilisation du Populus Deltoïdes en présence d'éthylène glycol et d'éthanol sont représentés sur les diagrammes de Ross aux figures 61 et 62. Ces deux solvants montrent des profils de solubilisation différents. Pour des conversions inférieures à 25%, la délignification est plus grande en présence d'éthanol/eau. Par contre, pour des conversions entre 25 et 40% les rôles sont inversés et c'est l'éthylène glycol qui favorise davantage la délignification. Par comparaison, la solubilisation du Wapa (un bois tropical), en présence d'éthylène glycol est tout à fait différente. Aux températures employées, 200, 220°C, la totalité des 11,5% d'extraits que contient ce bois sont solubilisés. De plus, comme le montre la figure 63, la solubilisation de ce bois se fait principalement via une délignification seule où l'enlèvement des hémicelluloses est minime. Comparativement, la solubilisation du Populus Deltoïdes se fait via une délignification et un enlèvement simultané des hémicelluloses. Comme ce bois tropical (à pousse rapide) contient 30,4 g par 100 g de bois sec, il constitue une excellente source de lignine.

La conversion de chacun des constituants du bois pour les expériences avec l'éthylène glycol (031), avec l'éthanol (037) et avec le Wapa

LEGENDE : PRETRAITEMENTS o , REACTEUR ◇ , NO. D'ECHANTILLONS XXX-XX

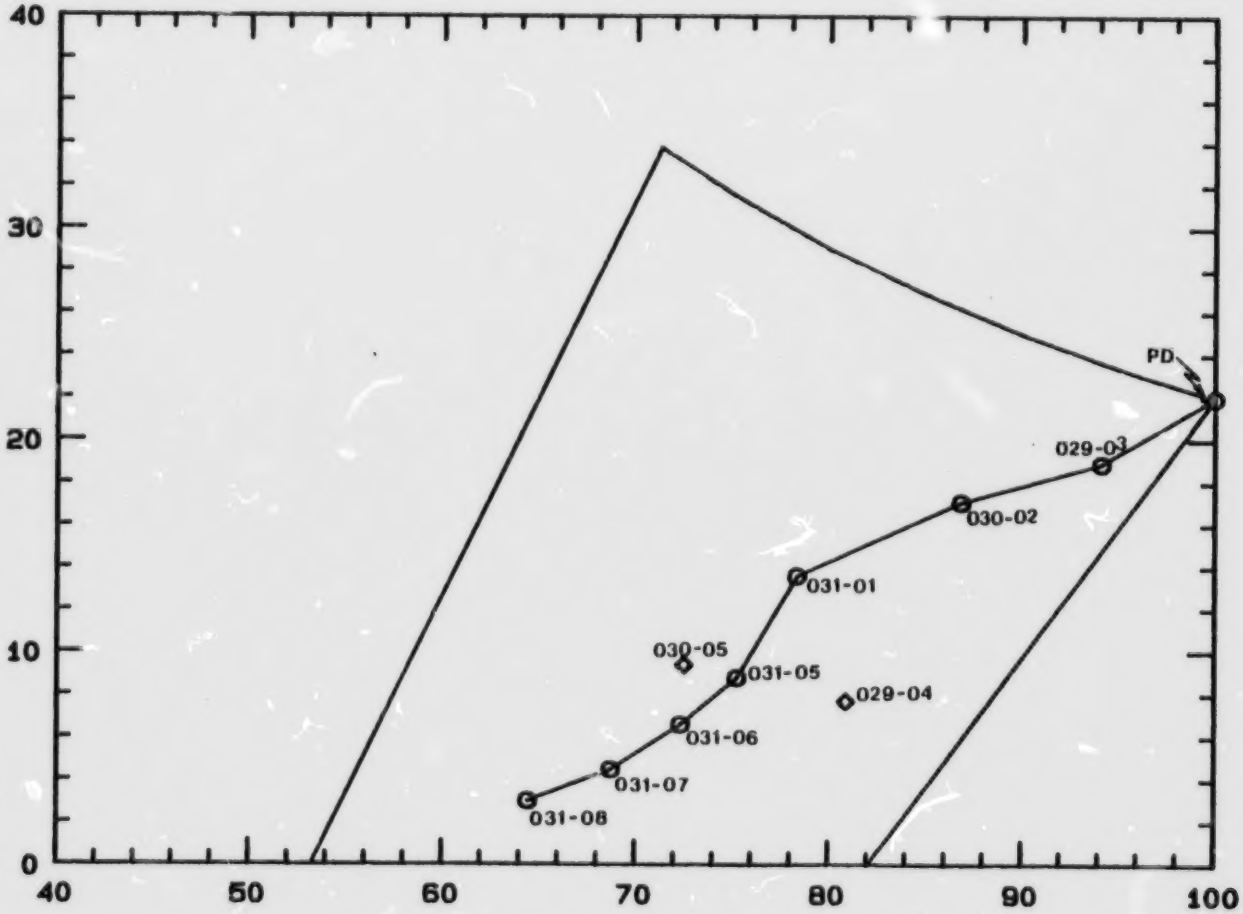


FIGURE 61. PROFIL DE SOLUBILISATION (E.GLYCOL, P.DELTOIDES, EXP.029, 030, 031)

LEGENDE : NUMERO D'ECHANTILLONS (01-05)

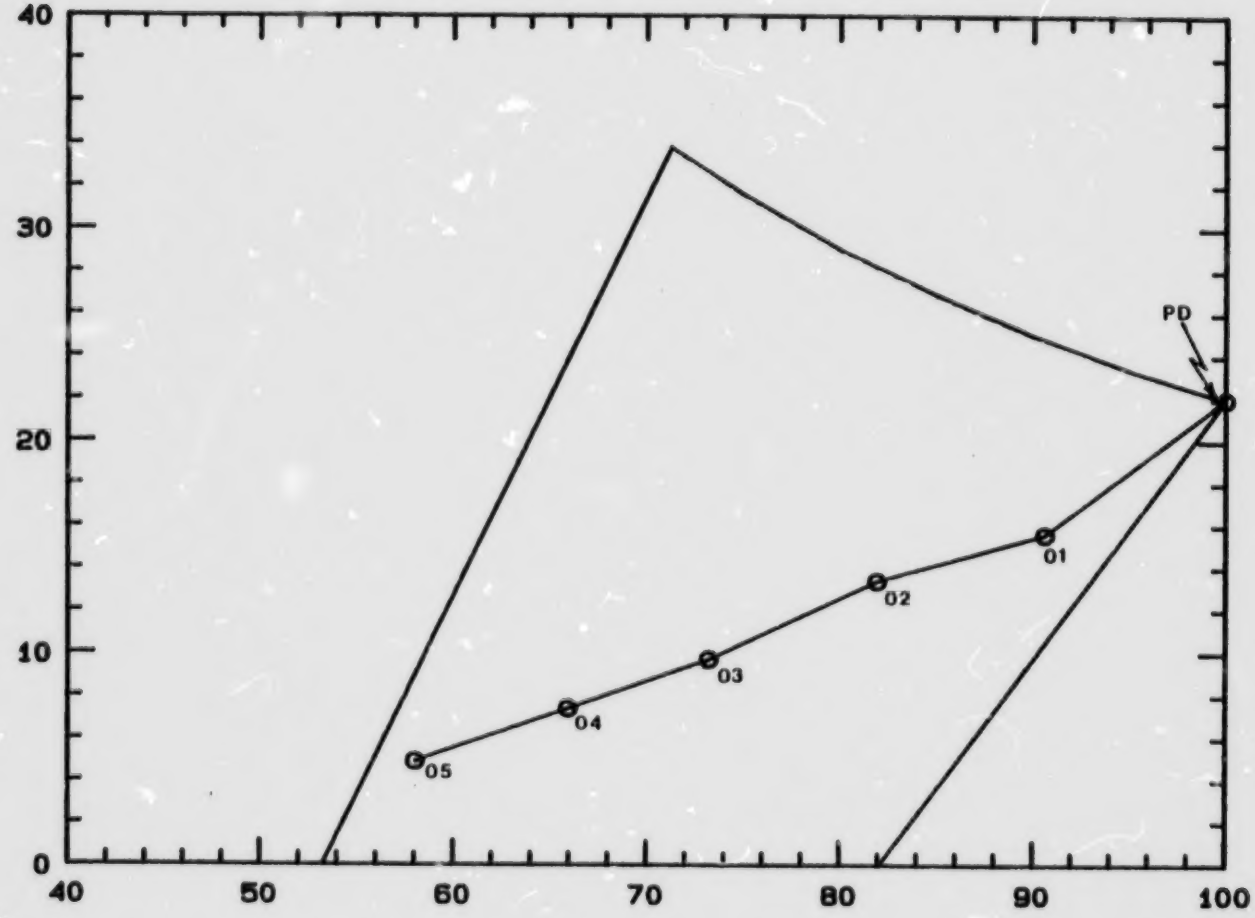


FIGURE 62. PROFIL DE SOLUBILISATION (ETHANOL, EAU , P.DELTOIDES, EXP.037)

LEGENDE : NUMERO D'ECHANTILLONS (01-05) EXP. AVEC WAPA (038)

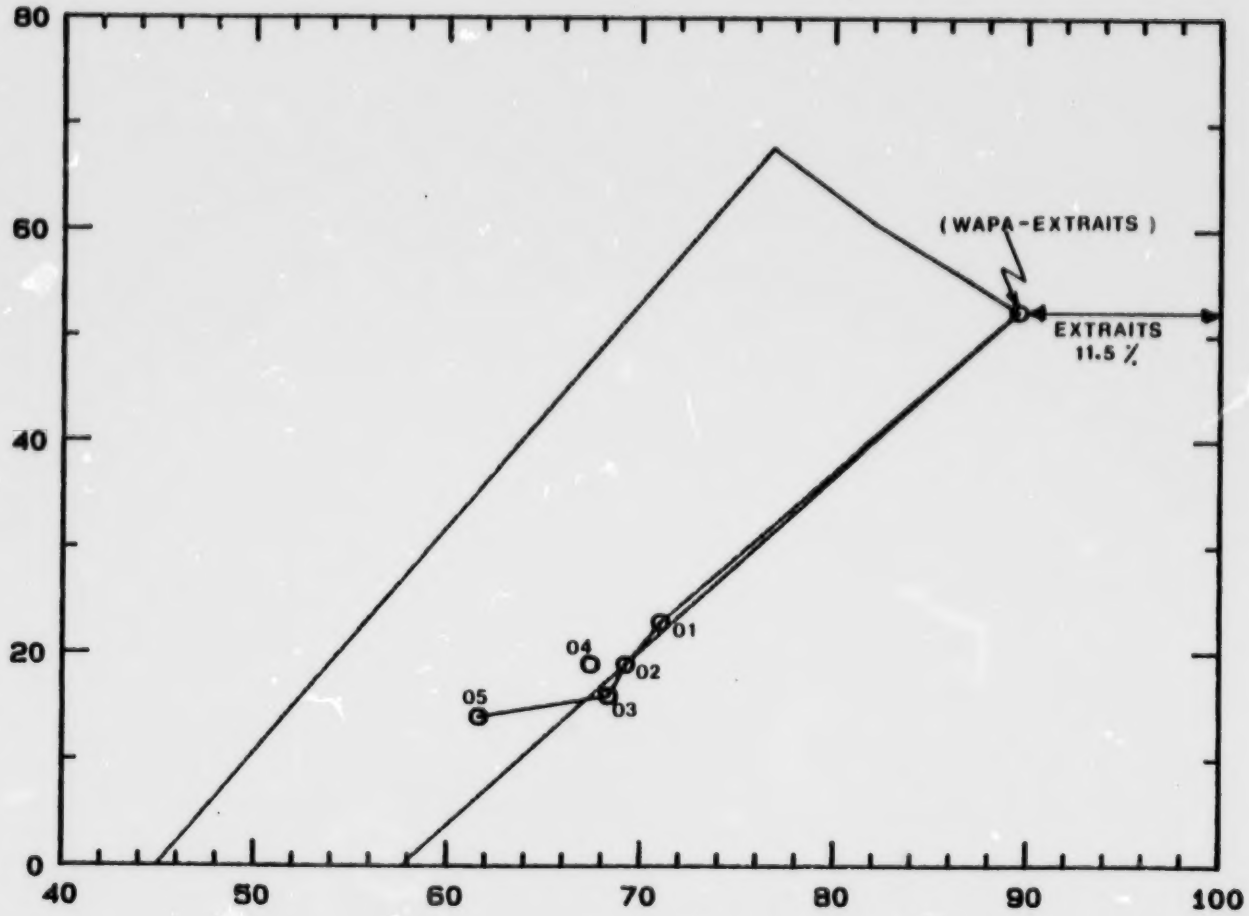


FIGURE 63. PROFIL DE SOLUBILISATION . BOIS TROPICAL WAPA . E.GLYCOL

en présence d'éthylène glycol (038) est très bonne, voir tableau 25. L'enlèvement de la lignine est respectivement de 89,85 et 76% pour les expériences 031, 037 et 038. L'enlèvement des hémicelluloses est respectivement de 80 85 et 38% pour les expériences 031, 037 et 038. Comme anticipé, les expériences menées en présence d'éthylène glycol (031 et 038) ne solubilisent pas la cellulose. Par contre, le mélange éthanol/eau (à 228°C) solubilise une petite quantité de cellulose (4,3%), tableau 25.

4.2.3.2 Bilan de masse sur les produits

Ces forts taux de conversion sur la lignine (84 à 89%) et sur les hémicelluloses (80 à 85%) tels que décrit précédemment permettent d'espérer de forts taux de récupération de ces produits en phase liquide avec le solvant. La procédure de récupération des produits solubilisés telle que décrite à la figure 16 a été réalisée sur les expériences 031, 037 et 038. Comme on le voit au Tableau 26, les pourcentages de récupération des constituants, basés sur la masse des constituants initialement présents dans le bois, sont très bons. La cellulose est récupérée sous forme solide à 100% sauf dans le cas de l'expérience avec l'éthanol où une petite quantité de la cellulose est solubilisée, sa récupération sous forme solide étant alors inférieure à 100% soit 95,6%. La cellulose manquante se retrouve dans la phase liquide sous une forme plus ou moins dégradée probablement associée avec les hémicelluloses. La récupération de la lignine est de 85% avec le Populus Deltoïdes comme bois de départ pour les deux expériences, autant avec l'éthanol qu'avec l'éthylène glycol. La récupération est moins facile si le bois de départ est le Wapa, la récupération de la lignine étant de 76,5% en présence d'éthylène glycol. Le bilan de masse sur le constituant lignine boucle à 100% sauf dans l'expérience 031 où il ferme à 99%. Ainsi,

Tableau 25. Masse de résidu et pourcentage de conversion des constituants du bois: sortie réacteur, expériences 029 à 031, 037-038
X: pourcentage de conversion

No d'expérience	Conversion (base sèche %)	Pourcentage			Résidu (g)	œose		lig.		hémi.		Lig ×100 / œose+hémi
		œose	lig.	hémi		Masse (g)	X (%)	Masse (g)	X (%)	Masse (g)	X (%)	
Pop. Delt.	0,0	53,2	18,0	28,8	100	58,2	0	18,0	0	28,8	0	22,0
029-04	19,1	68,6	7,2	24,2	80,9	55,5	0	5,8	68	19,6	32	7,7
030-05	27,5	73,4	8,6	18,0	72,5	53,2	0	6,2	67	13,1	56	9,4
031-08	35,6	88,3	2,9	8,8	64,4	56,9	0	1,9	89	5,7	80	3,0
037-05	42,0	87,7	4,7	7,6	58,0	50,9	4,3	2,7	85	4,4	85	4,9
038-05	38,4	75,0	12,0	12,9	61,6	46,2	0	7,4	76	7,9	38	14,0
Wapa	0,0	44,9	30,4	12,7	100	44,9	0	30,4	0	12,7	0	52,8

les entrées et les sorties de ce matériel à travers le procédé de liquéfac-

Tableau 26. Pourcentage de récupération et bilan sur les constituants du bois dans le procédé UDES-S, expériences 031, 037 et 038

	Pourcentage de récupération			Bilan de masse (%)		
Numéro d'expérience	Cellulose	Lignine	Hémi. + extraits (si présents)	Cellulose	Lignine	Hémi. + extraits (si présents)
031-08	100,0	84,7	56,0	100,0	99,0	71,5
037-05	95,6	84,8	60,0	95,6	100,0	73,9
038-05	100,0	76,5	46,7	100,0	100,0	78,5

tion sont tout à fait contrôlées. Comme on le voit au tableau 26, le bilan sur les hémicelluloses dans le système n'est pas encore contrôlé. Des hémicelluloses de départ, seulement 71,5% et 73,9% ont été retrouvées dans le système correspondant à 7,9 g et 7,2 g d'hémicelluloses manquantes (sur une base de 100 g initial de bois sec, PD). De ces hémicelluloses de départ une bonne partie forme des acides lorsqu'elles sont chauffées à des températures identiques à nos températures de prétraitement (180 - 220°C). Peut-être ces acides ont été séparés dans le système de liquéfaction par vaporisation ou encore, ils ont peut-être été évaporés avec le distillat lors de la distillation sous-vide. Donc, des analyses du contenu du matériel récupéré dans les vaisseaux de condensation des légers du système de liquéfaction ainsi que du distillat de la distillation sous-vide seront nécessaires pour obtenir un bilan plus complet sur ce composant. Pour le

bilan sur les hémicelluloses du bois tropical, Wapa, plus de travail reste encore à faire.

La présence d'une grande quantité d'extractibles (11,5%) dans ce bois tropical vient compliquer le bilan sur les hémicelluloses. Ces extractibles sont solubles dans l'eau et peuvent donc se retrouver dans la phase aqueuse obtenue après extraction à l'eau du résidu de distillation sous-vide. Probablement qu'une partie de ces extractibles est aussi séparée (in situ) de la masse réactionnelle par vaporisation. Pour faire un bilan sur ce constituant du bois que sont les hémicelluloses, il faut aussi être capable de réaliser un bilan sur les extractibles présents en grande quantité dans ce genre de bois tropical (ici le Wapa). Le schéma de la récupération de la matière pour les epxériences 031, 037 et 038 est indiqué aux figures 64, 65 et 66.

Conclusion

- Les profils de solubilisation des constituants du bois dans l'intervalle de température de 130 à 230°C dépendent de la nature du solvant employé ainsi que du type de bois. Ainsi, avec le Populus Deltoïdes, la délignification se fait plus rapidement en présence d'éthanol/eau pour des conversions inférieures à 25% qu'en présence d'éthylène glycol. Pour des conversions supérieures à 25% (et inférieures à 40%), les rôles sont inversés et c'est en présence d'éthylène glycol que la délignification est plus rapide. Avec le Wapa, la solubilisation se fait principalement via sa délignification où très peu d'hémicelluloses sont enlevés. Avec le Populus Deltoïdes par contre des quantités à peu près équivalentes de lignine et d'hémicelluloses sont enlevées simultanément.

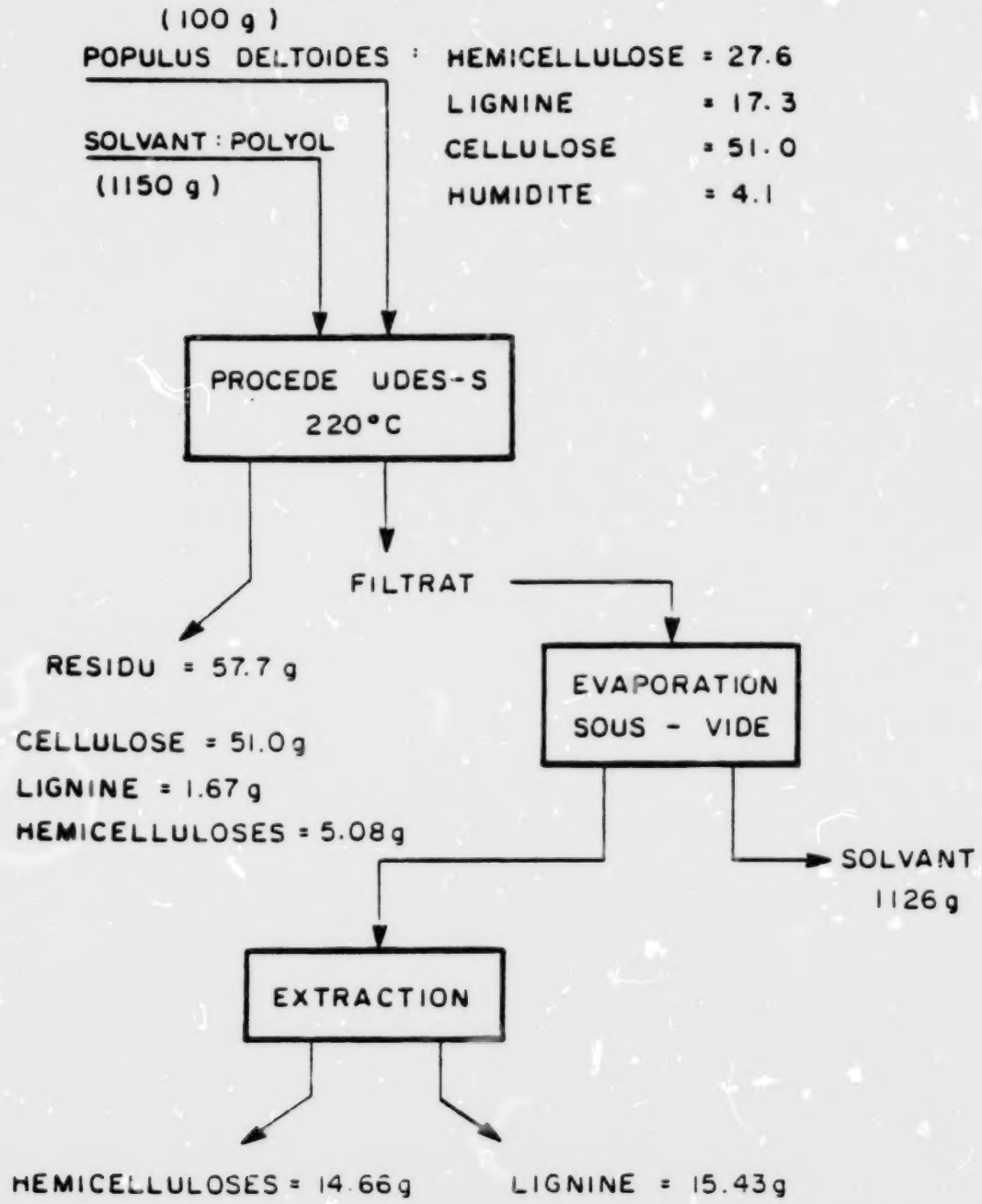


Figure 64. BILANS DE MATIÈRES DANS LE PROCÉDÉ UDES-S (031-08)

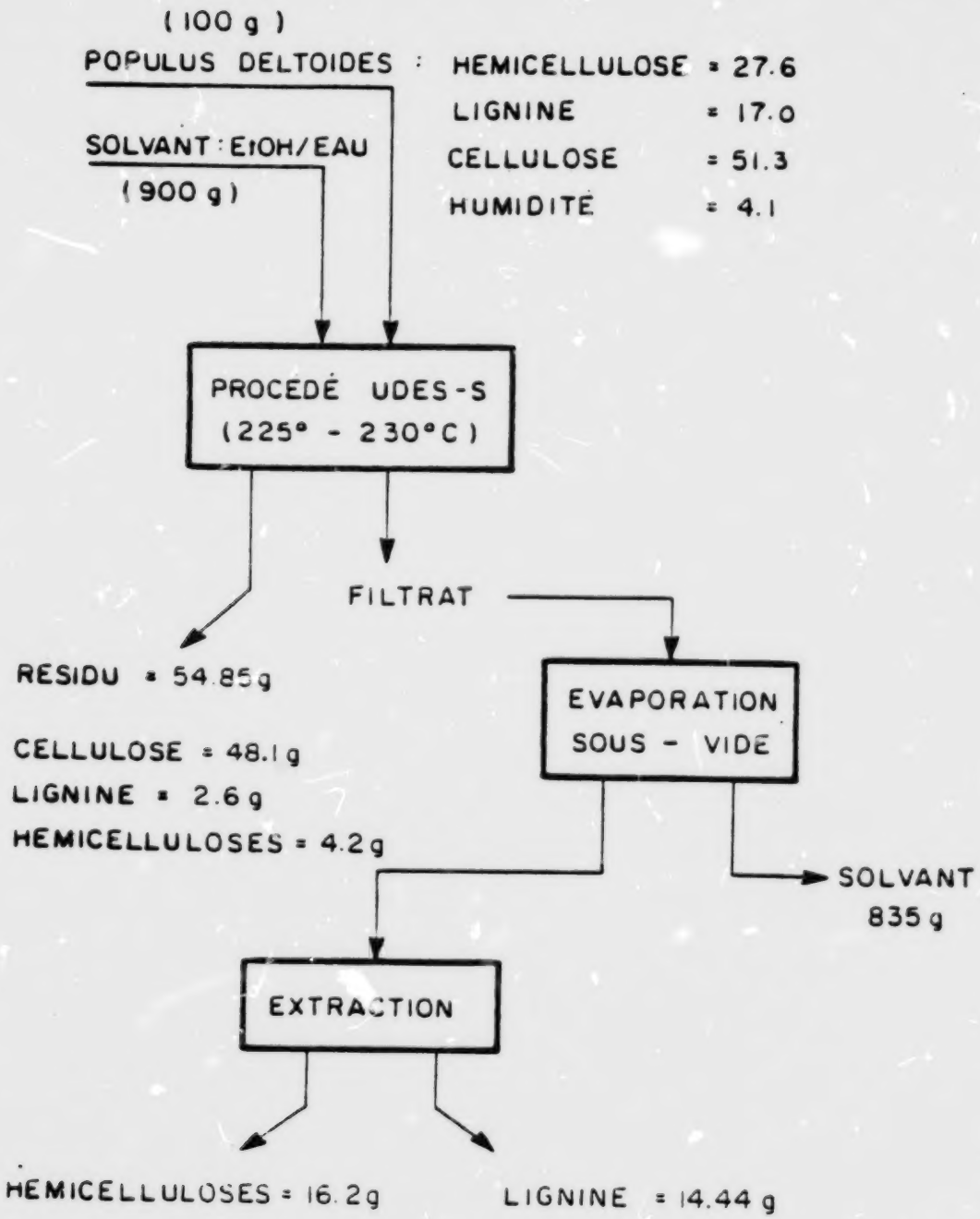


Figure 65. BILANS DE MATIÈRES DANS LE PROCÉDÉ UDES-S (037-05)

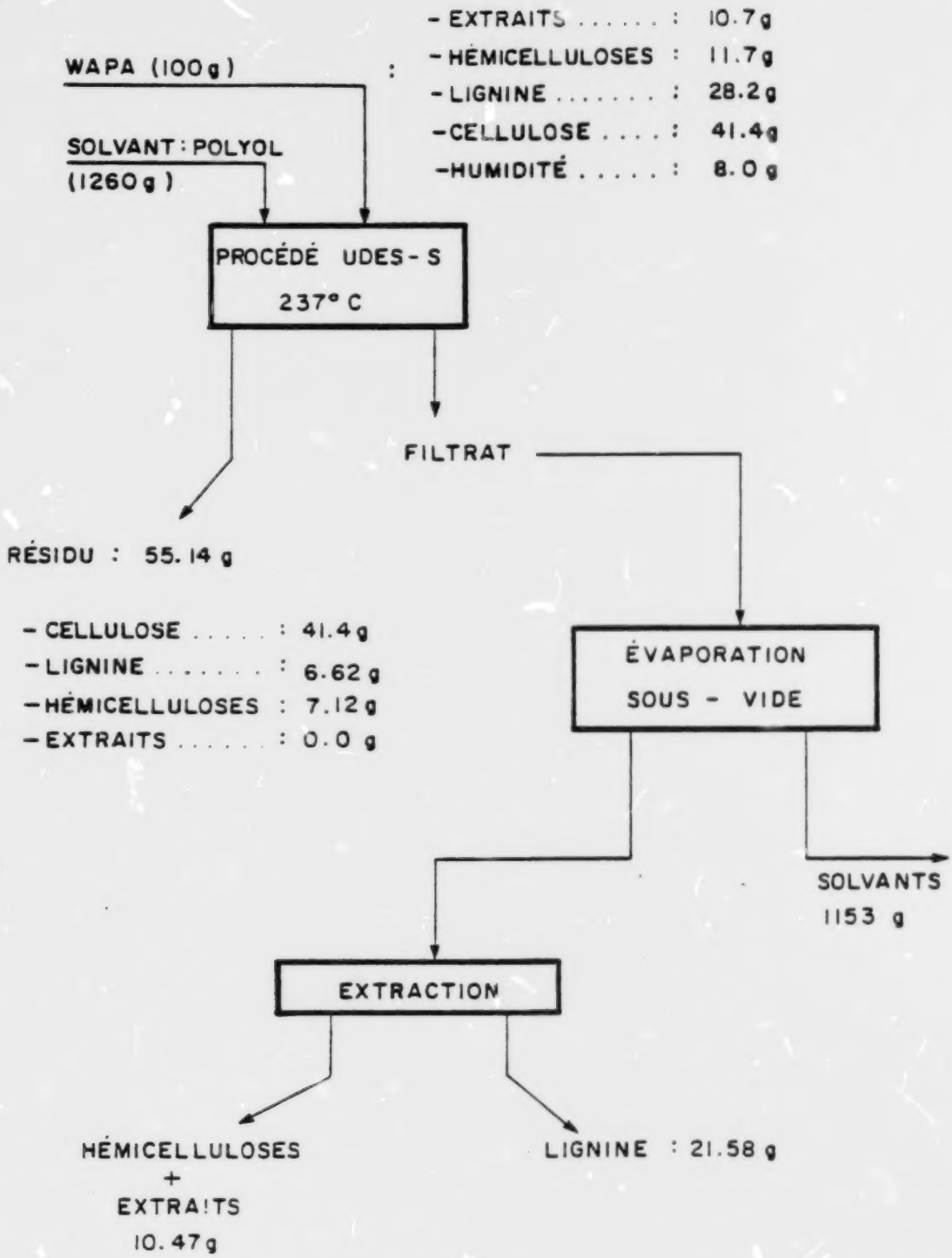


FIGURE 66 . BILAN DE MATIÈRES DANS LE PROCÉDÉ UDES-S. (038-05)

- La récupération nette de la lignine, comparée à la lignine initialement présente dans le bois Populus DeltoÏdes, est de 85% et identique pour les deux solvants éthanol/eau et éthylène glycol. Ce qui limite l'obtention d'un taux de récupération de 100%, c'est un taux de solubilisation qui n'est pas total. Il est ici égal au taux de récupération de la lignine. C'est donc le facteur à améliorer, possiblement en changeant de solvant ou en utilisant des conditions plus sévères de températures. L'augmentation des températures a ses limites puisqu'une dégradation augmentée du matériel solubilisé s'en suivra. Le Wapa est un matériel plus difficile à délignifier où seulement 76,5% de la lignine a pu être récupérée. Ce taux est aussi égal au taux de solubilisation de la lignine lequel est donc aussi à améliorer. Enfin, le bilan de masse sur la lignine étant de 100% il indique que les entrées et les sorties de ce constituant dans le système sont bien contrôlées.
- La récupération nette des hémicelluloses, comparée aux hémicelluloses initialement présents, est de 56 à 60% respectivement pour les expériences avec l'éthylène glycol et l'éthanol. Cette fois-ci, cette récupération ne dépend pas du taux de solubilisation du constituant puisqu'il lui est supérieur, étant à 80% (éthylène glycol) et à 85% (éthanol/eau). Comme le montre le pourcentage de fermeture de ce bilan de masse, 71,5% (éthylène glycol) et 73,9% (éthanol/eau), les entrées et les sorties de ce constituant ne sont pas encore contrôlées. La vaporisation d'acides formés à partir des hémicelluloses en dehors du matériel à être récupéré soit dans le système ou lors de la distillation sous-vide est une hypothèse plausible pouvant expliquer de 25 à 30% d'hémicellulose non-récupérées. Ceci reste à vérifier expérimentalement.

Les hémicelluloses du Wapa sont à peine converties à 40% soit 38. La grande quantité d'extraits de ce bois nécessite de faire un bilan de masse sur ce constituant, ce dernier ayant tendance à s'adjoindre aux hémicelluloses solubilisées, empêchant de faire un bon bilan de masse sur les hémicelluloses.

- La cellulose est récupérée avec le résidu solide à 100%, sauf pour l'expérience avec l'éthanol/eau où une petite partie est solubilisée (4,4%).

Ainsi, l'approche de liquéfaction fractionnée en milieu organosolvolytique fonctionne très bien. La cellulose du bois est récupérée entièrement sous forme solide alors que les deux autres constituants du bois (Populus DeltoÏdes) solubilisés dans la phase liquide sont récupérables séparément. Leur taux de récupération est respectivement de 85% pour la lignine et de 56-60% pour les hémicelluloses. Le contrôle sur les entrées et sorties des hémicelluloses (bilan de masse) n'est pas encore à point et nécessite d'autres travaux.

4.2.4 Caractérisation des produits

4.2.4.1 Cellulose résiduelle

Le résidu de liquéfaction du Populus Deltoïdes à la sortie du réacteur contient respectivement 88,3% de cellulose (expérience 031) et 87,7% de cellulose (expérience 037), tableau 27. La lignine et les hémicelluloses non liquéfiés complètent sa composition. Le contenu en lignine étant plus important pour le résidu obtenu avec l'éthanol/eau. Jusqu'ici, le ratio éthanol/eau a été gardé à 50:50. Le changement de ce ratio pourrait changer l'enlèvement des hémicelluloses et de la lignine et donc le pourcentage de cellulose contenu dans le résidu. C'est une cellulose, donc, assez pure. La cellulose du Wapa est moins pure, composant le résidu de liquéfaction (038-05, tableau 27), à 75%. La décomposition thermique (ATG) du résidu cellulosique est caratéristique de la décomposition de la cellulose, la perte de poids principale se faisant à 320°C, figure 67.

Le traitement à l'éthanol/eau et à l'éthyène glycol induisent des différences sur la dégradation polymérique de la cellulose (tableau 27). Ainsi, la cellulose obtenue à partir de l'éthylène glycol (221°C) a un degré de polymérisation (DP) entre 1 200 et 1 120 soit assez près du DP de la cellulose initiale dans le bois (≈ 1 400). Le DP de la cellulose résiduelle obtenue avec le mélange éthanol/eau est diminué jusqu'à 722 à la sortie du réacteur (à 227°C). L'influence du solvant éthanol/eau existe puisque même pour des températures supérieures (240 - 250°C) l'éthylène glycol protège la solubilisation de la cellulose et garde son DP à 1 000, voir section 4.1.2 Dans le cas de la cellulose obtenue avec l'éthanol/eau,

Tableau 27. Degré de polymérisation des résidus cellulosiques; liquéfaction fractionnée

Numéro d'échantillon	Conversion (base sèche)	Pourcentage			Résidu (g)	Masse (g)			Degré de polymérisation
		ose	lig.	hémi.		ose	lig.	hémi.	
Populus Delt.	0,0	53,2	18,0	28,8	100	53,2	18,0	28,8	1 400 - 10 000
031-07	31,3	83,2	4,4	12,4	68,7	57,2	3,0	8,5	1 200
031-08	35,6	88,3	2,9	8,8	64,4	56,9	1,9	5,7	1 120
037-04	34,1	80,6	6,9	12,5	65,9	53,1	4,6	8,2	1 068
037-05	42,0	87,7	4,7	7,6	58,0	50,9	2,7	4,4	722
038-05	38,4	75,0	12,0	12,9	61,6	46,2	7,4	7,9	—

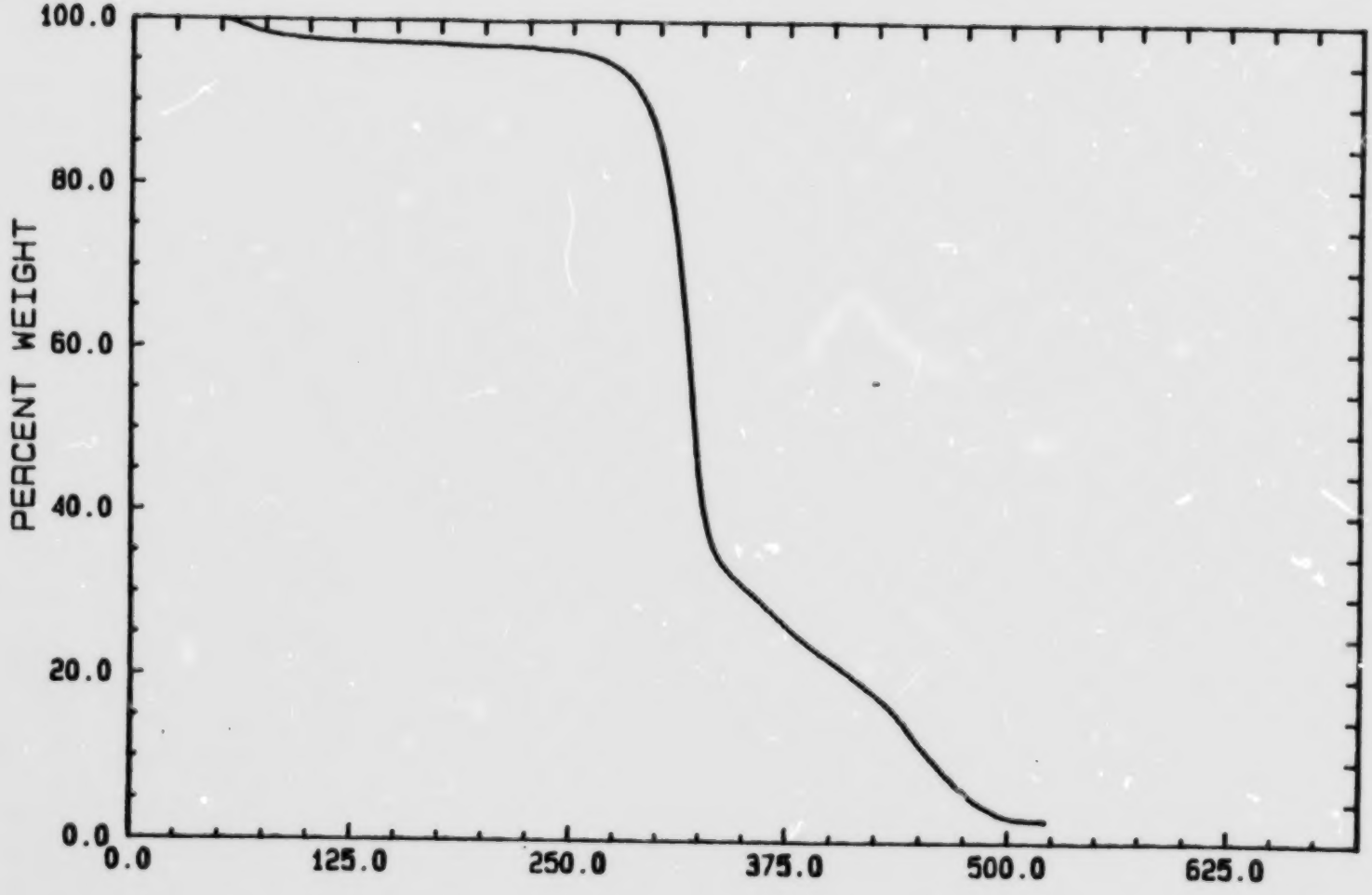


Figure 67. ATG : RÉSIDU : SOLVANT E.GLYCOL (exp.031-08)

son DP diminue jusqu'au niveau 700 en même temps qu'une petite partie de cellulose est solubilisée.

En conclusion la cellulose du Populus Deltoïdes obtenue autant avec l'éthanol/eau que l'éthylène glycol est assez pure, composant à 88% le résidu de liquéfaction. L'obtention d'une cellulose de même pureté avec le Wapa et l'éthylène glycol est plus difficile, celle-ci composant le résidu à 75%.

Le type de solvant influence la dépolymérisation de la cellulose. L'éthylène glycol garde un DP (1 120) à peu près identique au DP initial de la cellulose (1 400 - 1 300) alors que la cellulose du Populus Deltoïdes obtenue avec l'éthanol/eau est diminuée jusqu'à un niveau de ≈ 700. De plus, comme anticipé dans les expériences "batch" avec l'éthanol/eau, une petite quantité de cellulose est solubilisée.

De plus, cette cellulose est un excellent substrat pour l'hydrolyse enzymatique s'hydrolysant à 100%. Les résultats d'hydrolyse enzymatique seront vus plus exhaustivement dans la section 4.3.

4.2.4.2 Lignine

Le produit retiré du système appelé lignine est de couleur brunâtre lorsque séché dans un dessicateur ou à l'air ambiant. Lorsque séché au four (60 - 105°C), pour connaître son humidité exacte, il prend une teinte beaucoup plus foncée, noirâtre. Lorsque séché à 50°C, de petites particules telles des cristaux accolés les uns sur les autres se forment. Après

un séchage à 105°C, cette lignine se comporte comme un polymère thermoplastique, c'est-à-dire, qu'elle fond avant de se dégrader. Au lieu de la retrouver uniformément répartie sur son support après ce séchage, on la retrouve groupée en petits ilôts ressemblant à des "gouttes".

L'analyse thermique de ce produit (figure 68), montre qu'il s'agit effectivement de la lignine, la majeure partie de ce matériel se dégradant au-delà de 350°C. L'analyse élémentaire de cette lignine (bois: Populus Deltoïdes, solvant: éthylène glycol) montre que sa composition élémentaire est à peu près identique à de la lignine obtenue par vapocrackage (figure 68). Thermiquement, cette lignine se dégrade un peu moins facilement que la lignine obtenue par vapocrackage. Cette lignine est assez pure, puisque non contaminée avec du souffre comme la lignine des pâtes et papiers. La valorisation de ce produit "pur", en huile (BTX) par thermochimie s'avère une possiblité très intéressante.

4.2.4.3 Hémicelluloses

La majeure partie de ces hémicelluloses (031-08) se dégradent avant 300°C (figure 69). Ces hémicelluloses sont aussi très hygroscopiques contenant encore 20% d'eau même après distillation sous-vide (0,1 torr, 100°C). Ces hémicelluloses sont encore un peu imprégnées de solvant de reaction, l'éthylène glycol (figure 70).

Ces hémicelluloses sont peu dégradées comme nous l'indique les figures 70 et 71, celles-ci étant encore en bonne partie des polysaccharides. Il est possible de contrôler leur dépolymérisation dans le réacteur

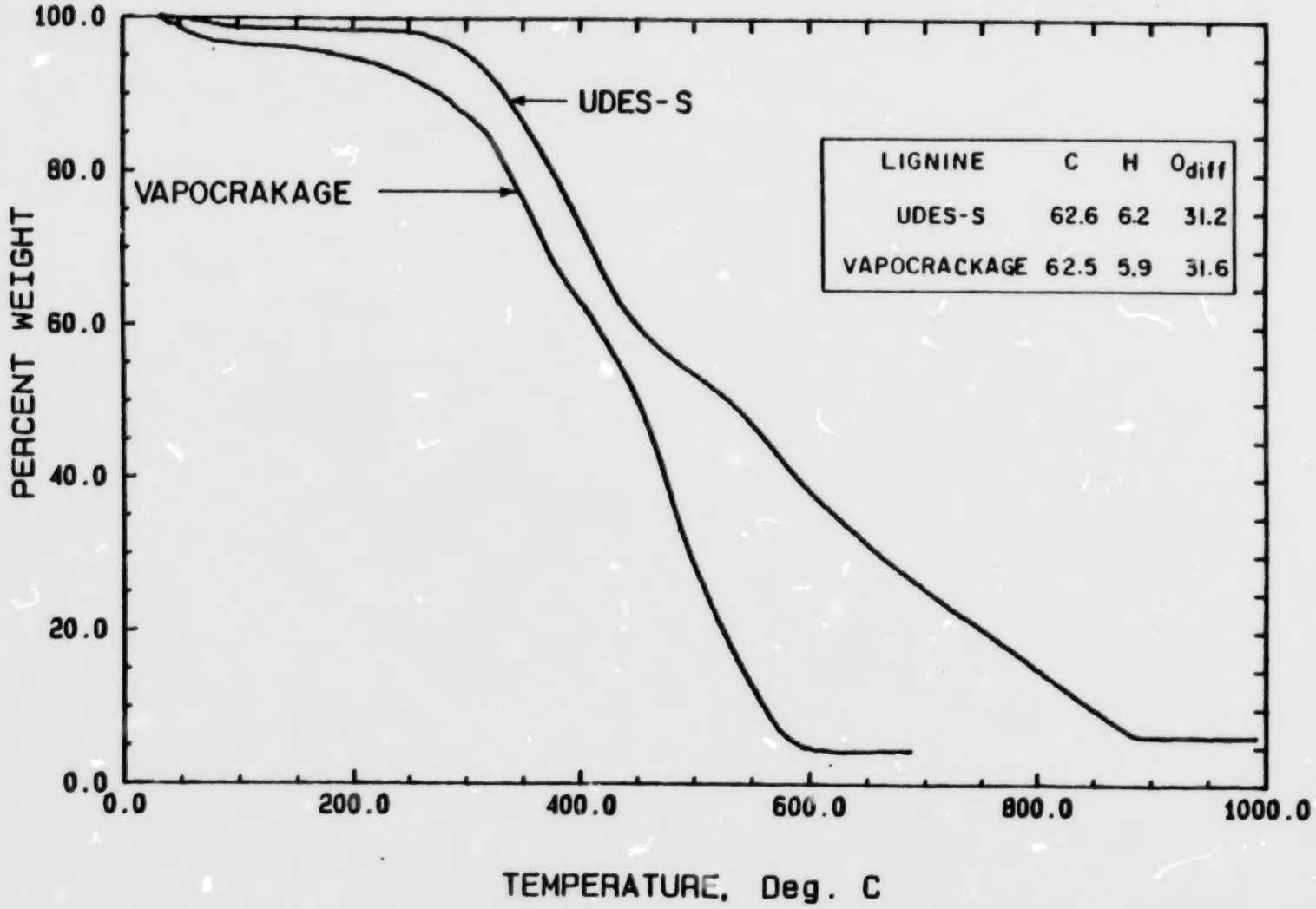


Figure 68. ATG : LIGNINE - UDES-S E.GLYCOL(exp.031-08)
- VAPOCRACKAGE

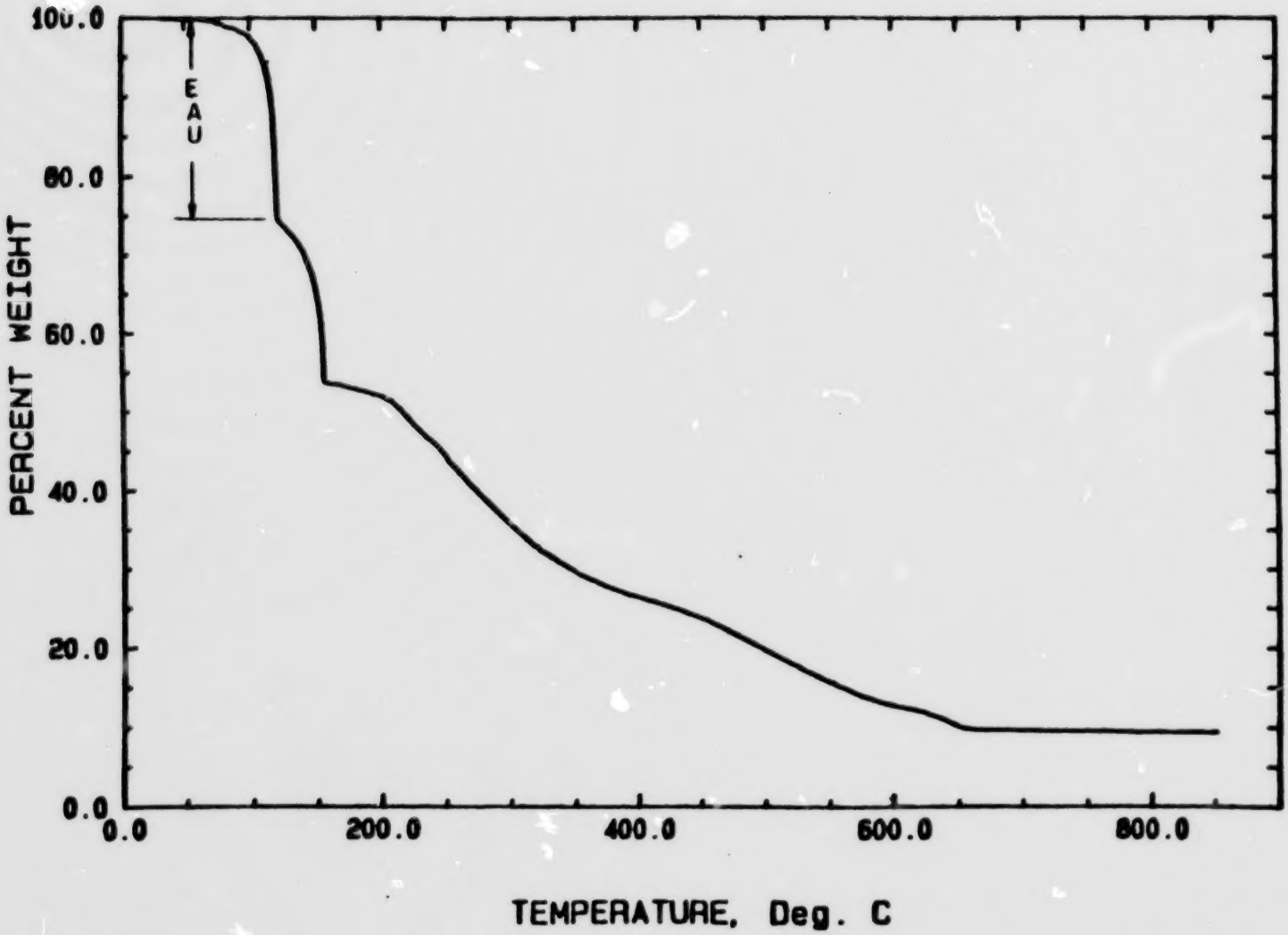


Figure 69. ATG :HEMICELLULOSE : SOLVANT E.GLYCOL (exp. 031-08)

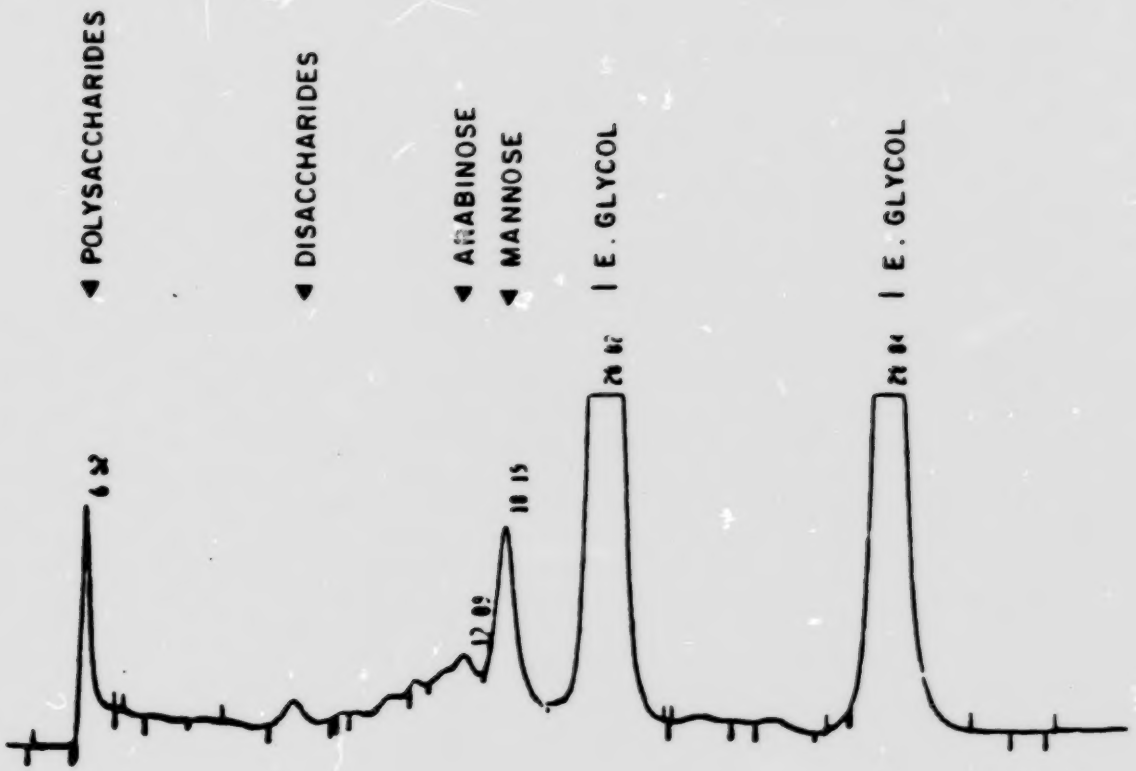


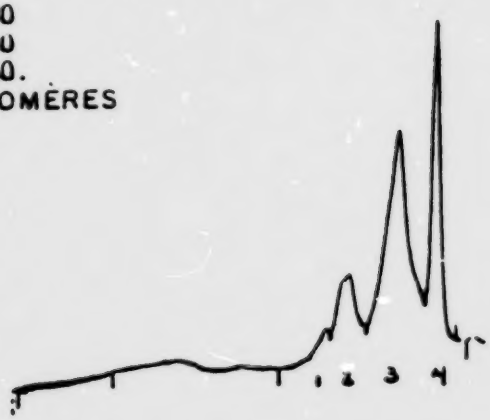
Figure 70

CHROMATOGRAPHIE LIQUIDE HAUTE PERFORMANCE :
(COLONNE DES MONOSACCHARIDES)

HÉMICELLULOSES : SOLVANT E.GLYCOL (exp.031-08)

A) 191°C

No.	POIDS %	P.M. (eq.DEXTRAN)
1	3%	33000
2	16%	14000
3	52%	OLIGO.
4	29%	MONOMÈRES



B) 228°C

1	0.5%
2	3%
3	13%
4	82%

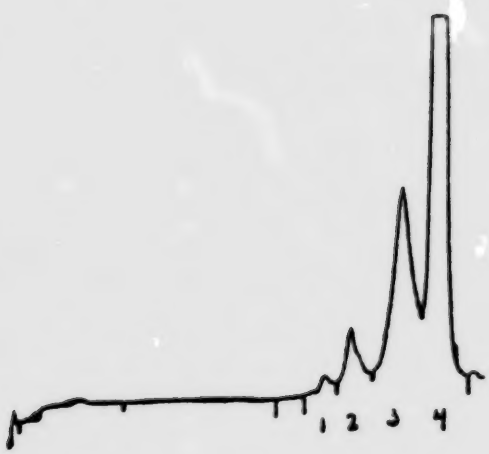


Figure 71

HÉMICELLULOSE : - SOLVANT : EtOH / EAU
- CHROMATOGRAPHIE PAR EXCLUSION DE TAILLE

en changeant la température de réaction (figure 71). Il est possible de passer de 29% (191°C) à 82% (228°C) de monomères.

Ces hémicelluloses sont presque "nature" encore peu dégradées et peuvent constituer d'excellents produits primaires pour des conversions thermochimiques ou enzymatiques.

4.3 Valorisation enzymatique du résidu cellulosique

4.3.1 Digestibilité enzymatique

La digestibilité des résidus cellulosiques par hydrolyse enzymatique comme mesurée par le pourcentage en sucres réducteurs et en glucose est élevée, autant pour les échantillons de prétraitement que pour ceux du réacteur pour les expériences 014 à 019 utilisant l'éthylène glycol comme solvant (voir tableau 28). Comme l'indique la figure 72, la digestibilité (après 48 heures), en glucose est accrue pour les résidus du réacteur qui sont représentés par la zone 1 (74 à 91%, moyenne: 82,4%) par rapport aux résidus de prétraitement, zone 2 (56 à 78%, moyenne: 67%). Une partie des résidus de prétraitement, zone 3, ont une digestibilité beaucoup plus faible (moyenne: 23%) correspondant à une faible température de prétraitement et à un résidu contenant encore beaucoup de lignine et d'hémicelluloses. Pour certains résidus de la zone 2 et presque tous ceux de la zone 1, la conversion en sucres est totale, c'est-à-dire, 100%. La conversion du potentiel glucosidique (constituant majoritairement le résidu) en glucose atteint des niveaux élevés jusqu'à 91% de conversion, le reste des sucres étant classés comme sucres réducteurs.

Tableau 28. Pourcentage de conversion en sucres réducteurs (base: potentiel de sucres réducteurs SR) et pourcentage de conversion en glucose (base: potentiel de glucose)

Numéros d'échantillons	2 hres		4 hres		24 hres		48 hres	
	% SR	% glucose	% SR	% glucose	% SR	% glucose	% SR	% glucose
014-01	16.6	12,1	29,1	15,6	67,7	50,4	94,2	66
014-05	21,5	19,0	33,6	21,9	77,1	62,0	104,6	74,5
014-06	22,2	22,0	34,3	27,2	68,6	63,5	90,6	77,6
015-01	13,5	9,7	15,9	9,7	14,7	25,0	23,5	25,8
015-05	8,9	8,0	12,0	9,5	35,4	34,0	35,4	31,7
015-06	32,6	28,4	38,4	29	82,5	69,0	98,3	90,7
016-01	19,7	16,2	28,8	20	55,0	53,6	74,5	64,1
016-05	22,2	17,0	35,5	—	56,4	43,0	76,8	55,7
016-06	30,4	26,2	43,6	30,4	86,7	73,0	100,3	87,6
017-01	20,3	11,0	27,8	15,0	61,0	49,0	72,4	56,0
017-04	25,0	18,0	36,8	21,7	75,5	58,2	92,9	78,1
017-05	28,4	18,3	31,6	24,6	73,0	60,9	97,2	78,0
018-01	25,1	18,3	—	—	54,6	47,0	74,5	61,0
018-05	27,0	22,0	—	—	74,6	52,0	82,0	67,6
018-06	23,0	21,0	38,4	—	62,8	58,0	77,3	74,0
019-01	23,5	18,1	29,3	26,0	74,5	51,9	84,6	74,2
019-04	27,7	23,7	53,0	—	81,2	48,0	80,1	73,0
019-05	29,1	30,3	45,9	32,8	85,0	66,8	84,1	86,8
Populus DeltoI-des	6,4	4,3	11,5	5,1	15,4	10,6	20,5	14,5
011-01	13	12	15,7	14,7	43,8	38	58,3	51,8
011-04	13	13,7	18,8	15,3	46,5	42,5	66,3	63,4
011-05	21,2	20	34	25,6	72,5	56,7	96,5	93,7
012-01	15	14	17	15,6	54,5	43,0	66,6	64,7
012-04	13,4	13,6	20,6	19,4	47,8	48	68,2	62,7
012-05	14,0	16,0	19,0	16,0	43,9	44,6	65,6	63,2

LEGENDE : DIGESTIBILITE EN GLUCOSE (48 HRES)

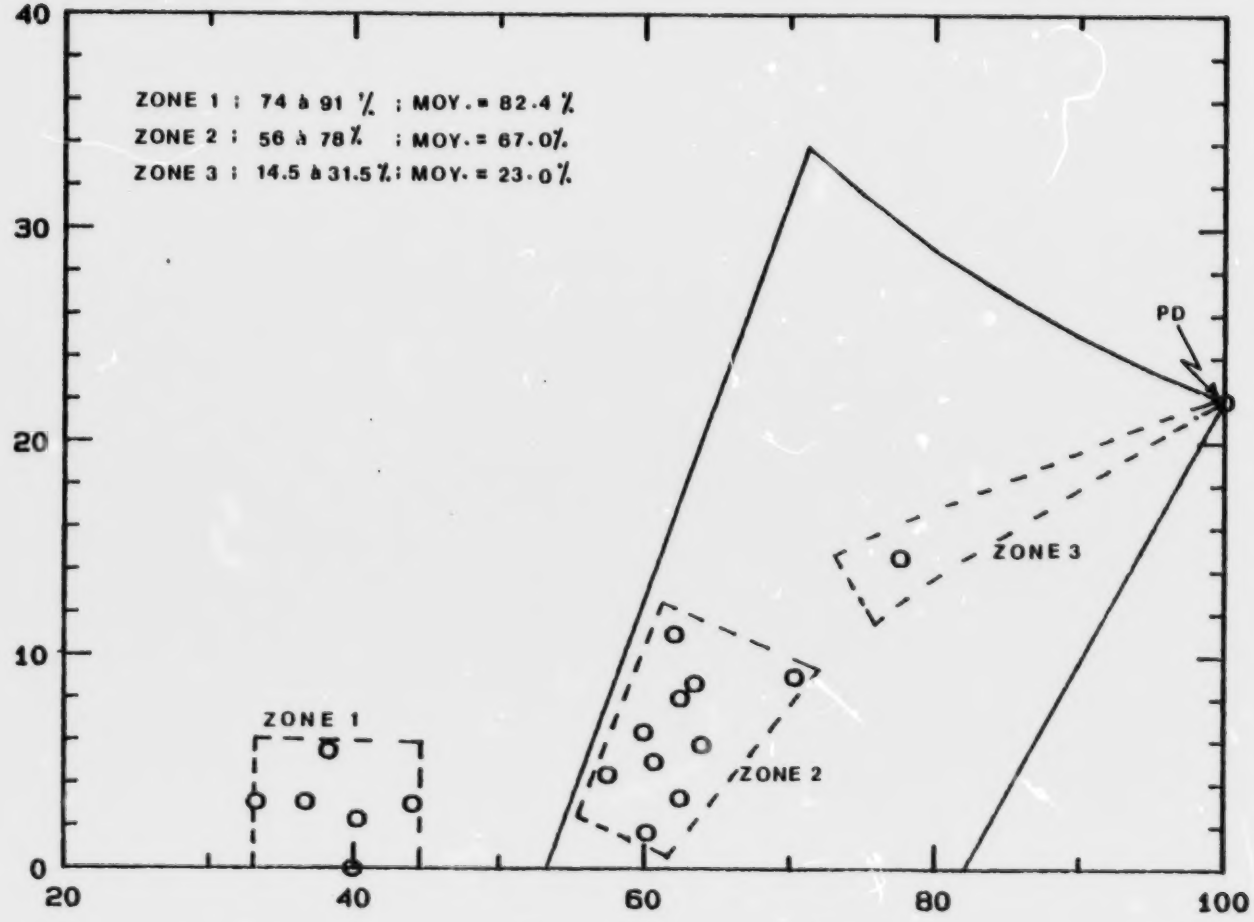


FIGURE 72. DIGESTIBILITE ENZYMATIQUE DU RESIDU CELLULOSIQUE

L'enzyme doit entrer en contact avec la chaîne cellulosique pour la dégrader. La facilité d'accès à la chaîne cellulosique par l'enzyme risque d'être meilleure lorsque le matériel de remplissage autour des fibrilles élémentaires, soit les hémicelluloses et la lignine, sera enlevé. Les figures 73 et 74 montrent cette tendance, c'est-à-dire qu'en général la digestibilité enzymatique (pourcentage de glucose après 48 heures) augmente avec le pourcentage d'enlèvement de la lignine et des hémicelluloses pour atteindre 91%, pratiquement une digestibilité complète (100%).

Pour des pourcentages d'enlèvement de la lignine inférieurs à 45% avec l'enlèvement constant des hémicelluloses à 45%, la digestibilité reste à peu près constante, et à un niveau assez bas, d'environ 23% (zone 3).

Pour atteindre des niveaux de digestibilité beaucoup plus élevés (zone 2: moyenne de 67%), l'enlèvement de la lignine et des hémicelluloses doit atteindre respectivement 65 et 70%.

Pour atteindre des nivaux de digestibilité près du maximum à 100% (zone 1: moyenne 82%), l'enlèvement de la lignine et des hémicelluloses doit atteindre respectivement 90 et 89-95%.

Comme la cellulose obtenue du bois varie avec les méthodes prises pour l'extraire et la purifier, les pourcentages d'enlèvement de la lignine et des hémicelluloses qui sont reliés à la digestibilité ne sont pas absolus, mais relatifs. La cellulose "Tembec", ayant des pourcentages d'enlèvement d'à peu près 100% (lignine et hémicellulose), ayant subit les mêmes traitements thermomécanochimiques, atteint des digestibilités en glucose de

LEGENDE : PRETRAITEMENTS o SORTIE REACTEUR ★ PD. ×.

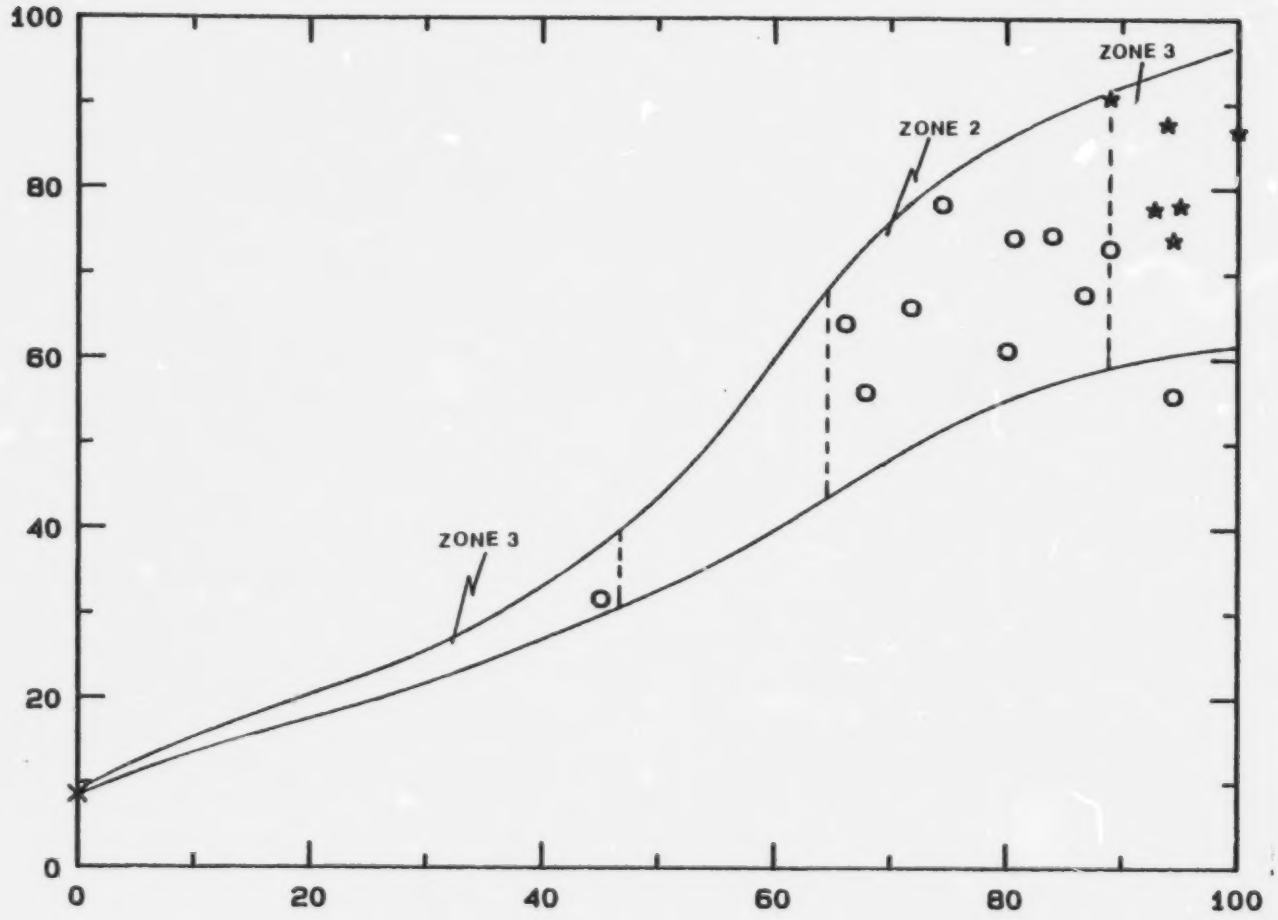


FIGURE 73. DIGESTIBILITE ENZYMATIQUE VS ENLEVEMENT DE LA LIGNINE

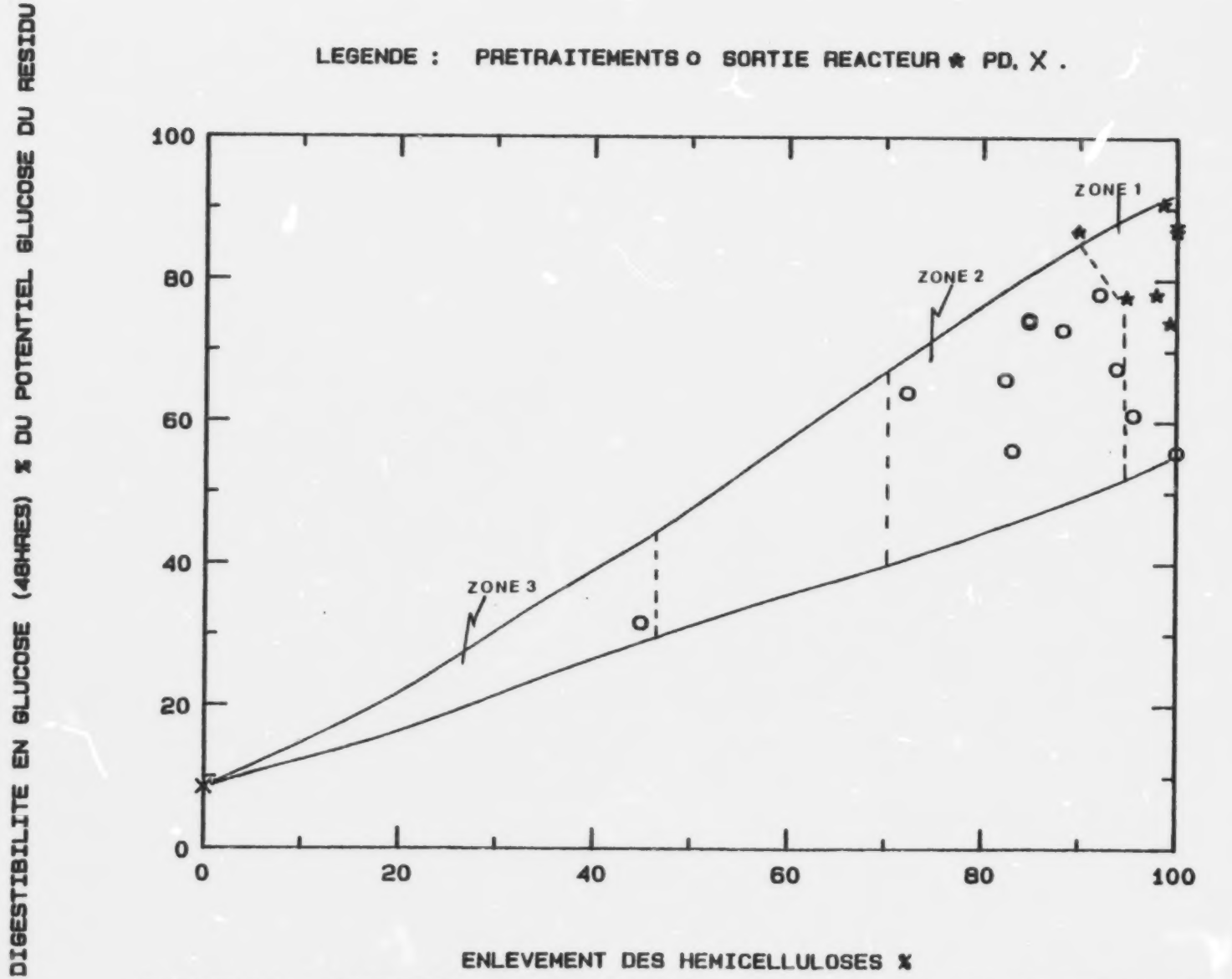


FIGURE 74. DIGESTIBILITE ENZYMATIQUE VS ENLEVEMENT DES HEMICELLULOSES

seulement 60% (loin donc de la moyenne de 87% de la zone 1). Il faut atteindre des dégradations thermiques élevées, c'est-à-dire, dans ce cas-ci, une diminution du DP (degré de polymérisation) assez considérable: DP = 47, pour atteindre les niveaux de digestibilité de la zone 1 (voir figure 75).

Cette figure 75 indique que la longueur de la chaîne cellulosique (DP), ainsi que les conditions opératoires au niveau du prétraitement et du réacteur, n'ont aucune influence sur la digestibilité de la cellulose (enlèvement de la lignine et des hémicelluloses constant (= 100%)) et que seul un DP de 47 donne des rendements élevés en glucose (92%). La morphologie de ce résidu à DP 47 ne ressemble que très peu aux fibres initiales, la longueur ayant diminué de 3 à 8 fois, le diamètre, quant à lui, ayant diminué jusqu'à 2 fois (voir tableau 29). Dans certains cas, le changement morphologique du résidu semble accompagner les niveaux élevés d'hydrolyse enzymatique.

Le degré de polymérisation de la cellulose présente dans le résidu cellulosique semble jouer aussi un rôle dans l'hydrolyse comme le montre la figure 76. Pour la zone 2, le DP varie de 1 350 à 600 et n'a pas d'influence sur la digestibilité de la cellulose. Dans la zone 1, la digestibilité est augmentée par rapport à la zone 2, alors que le DP est baissé à 260-112. L'augmentation de la digestibilité enzymatique dans la zone 1 dépend, comme vu précédemment, de l'enlèvement de la lignine et des hémicelluloses, de la diminution du DP (dont l'effet est spectaculaire pour la cellulose Tembec) et peut-être aussi dépend des changements morphologiques qui accompagnent tous ces résidus de la zone 1 (diminution de la longueur par deux, diamètre constant) (voir tableau 29).

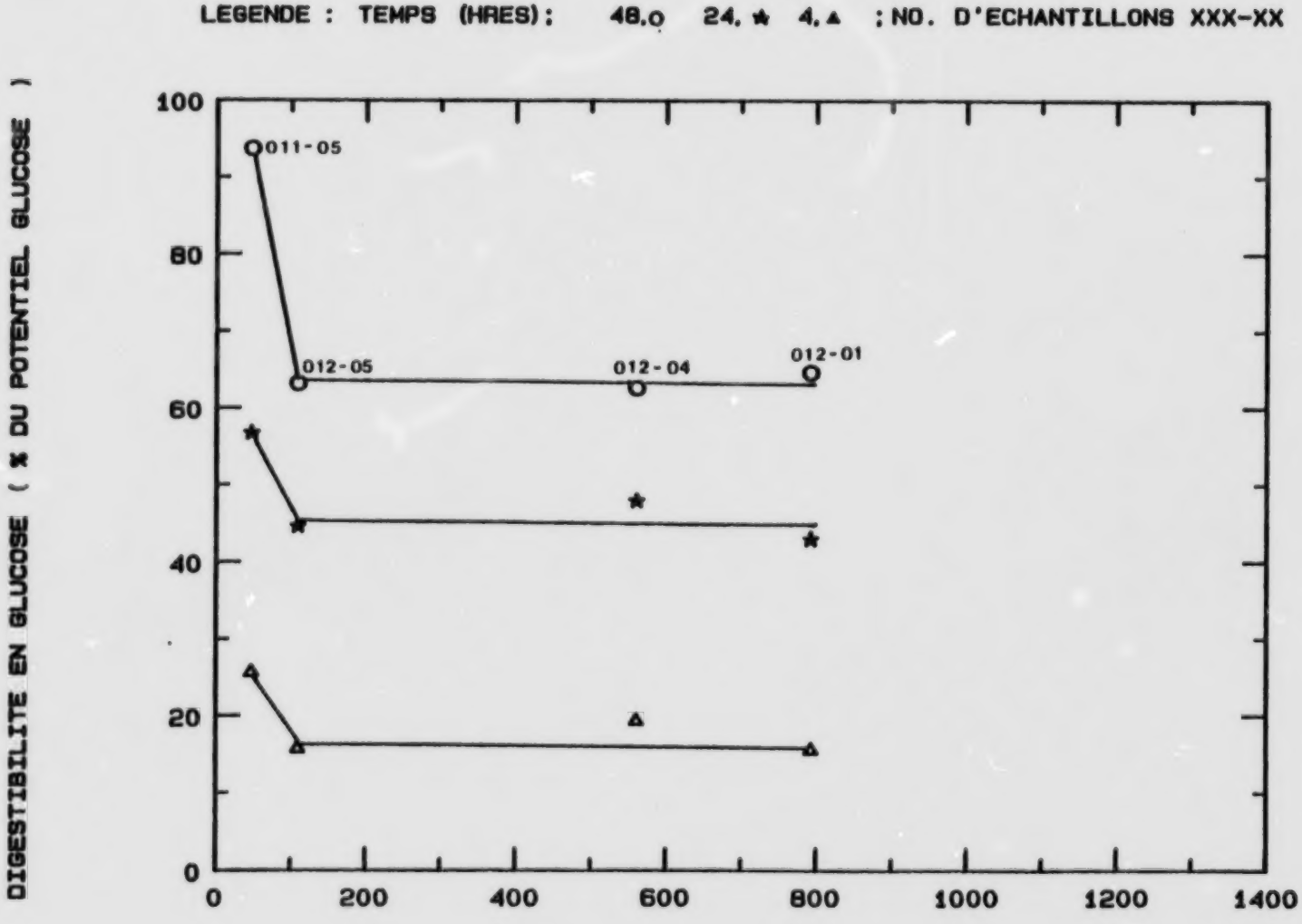


FIGURE 75. DIGESTIBILITE ENZYMATIQUE VS DEGRE DE POLYMERISATION (CELL."TEMBEC)

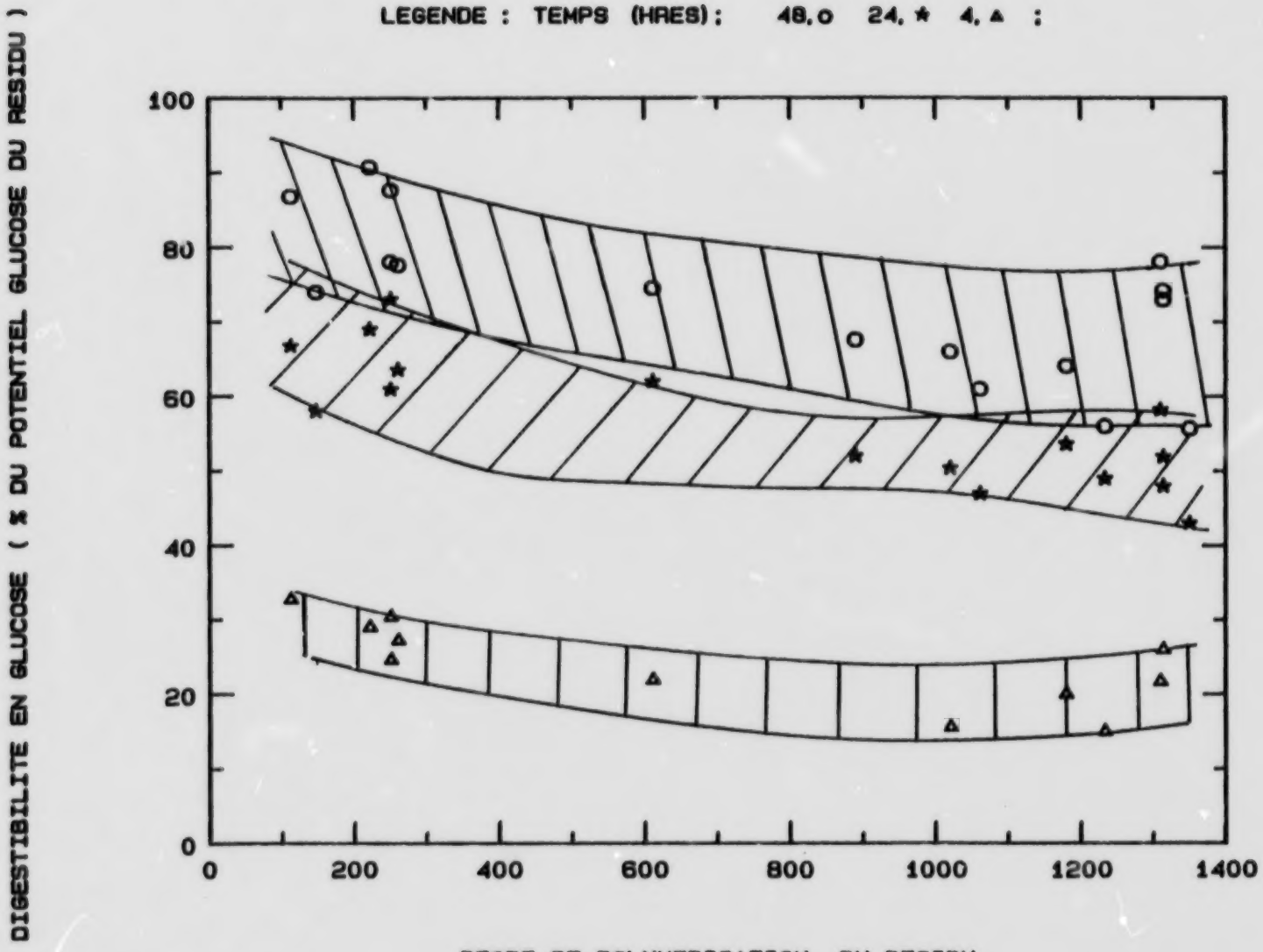


FIGURE 76. DIGESTIBILITE ENZYMATIQUE VS DEGRE DE POLYMERISATION (RESIDU)

Tableau 29. Degré de polymérisation de la cellulose résiduelle D.P.

# éch.	Composition chimique base: 100g de bois sec (g) cose	hémi.	lig.	D.P. (viscosimétrie)	Taille des particules par (SEM) Longueur (µm)	Diamètre (µm)
014-01	92,0	4,0	4,0	1 020	50-300	10-20
014-05	93,3	4,0	2,7	610	50-300	10-20
014-06	93,7	3,4	2,9	260	50-200	10-20
015-01	56,2	21,1	22,8	475	50-400	10-200
015-05	66,7	20,5	12,8	690	50-400	10-200
015-06	93,7	1,1	5,2	221	50-350	10-20
016-01	77,2	12,9	9,9	1 180	50-400	10-200
016-05	98,3	0,0	1,7	1 350	50-400	10-20
016-06	97,0	0,0	3,0	250	50-200	10-20
017-01	84,7	7,0	8,3	1 233	50-700	10-100
017-04	89,0	3,7	7,3	1 310	50-500	10-20
017-05	96,2	1,5	2,3	250	50-350	10-20
018-01	91,8	2,2	6,0	1 061	50-400	10-20
018-05	92,8	3,1	4,1	889	50-250	10-20
018-06	96,4	0,6	3,0	147	50-150	10-20
019-01	87,6	6,9	5,4	1 314	50-400	10-100
019-04	91,2	5,5	3,2	1 314	50-600	10-20
019-05	91,9	8,1	0,0	112	50-400	10-20
P. del. 018	53,2	28,8	18,0	—	50-400	10-200
013-01	96,7	1,9	1,4	1 160	—	—
013-02	100,0	0,0	0,0	522	50-300	10-20
CREO 014-01	—	—	—	—	—	—
CREO 014-04	—	—	—	—	—	—
021-01	—	—	—	—	—	—
021-04	—	—	—	—	—	—
011-01	98,3	0,0	1,7	—	300-400	10-15
011-04	95,3	3,5	1,2	—	300-400	10-15
011-05	95,6	3,0	1,4	47	50-100	5-15
012-01	99,0	1,0	0,0	792	300-400	10-20
012-04	97,0	3,0	0,0	560	300-400	10-20
012-05	95,7	1,7	2,6	109	300-400	10-20

L'induction du travail mécanique sur le bois après un prétraitement thermochimique (montée en température et stabilisation thermique (total: ≈ 1 hre 30 min)), en présence du solvant (éthylène glycol) produit en général une augmentation de la digestibilité enzymatique du résidu solide allant jusqu'à 10% (après 24 et 48 hres)(voir figures 77 à 82). Le travail mécanique ayant pour effet d'ouvrir plus ou moins le réseau fibrillaire de la cellulose du bois (22) (voir aussi section 4.1.2.3, MEB) augmente ainsi l'accessiblité enzymatique et par conséquent la digestibilité du résidu. Un seul cas contradictoire sur six, celui de l'expérience 016 où la digestibilité est plus petite après traitement mécanique (voir figure 79).

Durant le travail mécanique, l'enlèvement des hémicelluloses et de la lignine s'est poursuivi (tableau 29) contribuant aussi à l'augmentation de la digestibilité enzymatique observée après travail mécanique. Dans le cas de la cellulose "Tembec" où le degré d'enlèvement de la lignine et des hémicelluloses est constant (puisqu'à son maximum), des résultats contradictoires sont obtenus: augmentation de la digestibilité (après 48 heures) pour le résidu de l'expériences 011 après travail mécanique (63,4% par rapport à 51,8% en glucose) alors que l'expérience 012 montre un niveau constant avant comme après travail mécanique à 63% en glucose. Ces résultats, de même que ceux obtenus avec le bois, ainsi que ceux de l'étude précédemment citée (22) incitent à croire que le travail mécanique, parce qu'il ouvre plus ou moins le réseau fibrillaire favorise la digestibilité enzymatique. Par rapport à l'étude précitée, le travail mené montre qu'il est plus difficile d'obtenir des résultats positifs de digestibilité, les gradients de pression étant plus faibles (55 MPa par rapport à 11-13 MPa). De plus, l'homogénéisation (ou travail mécanique) de ces fibres

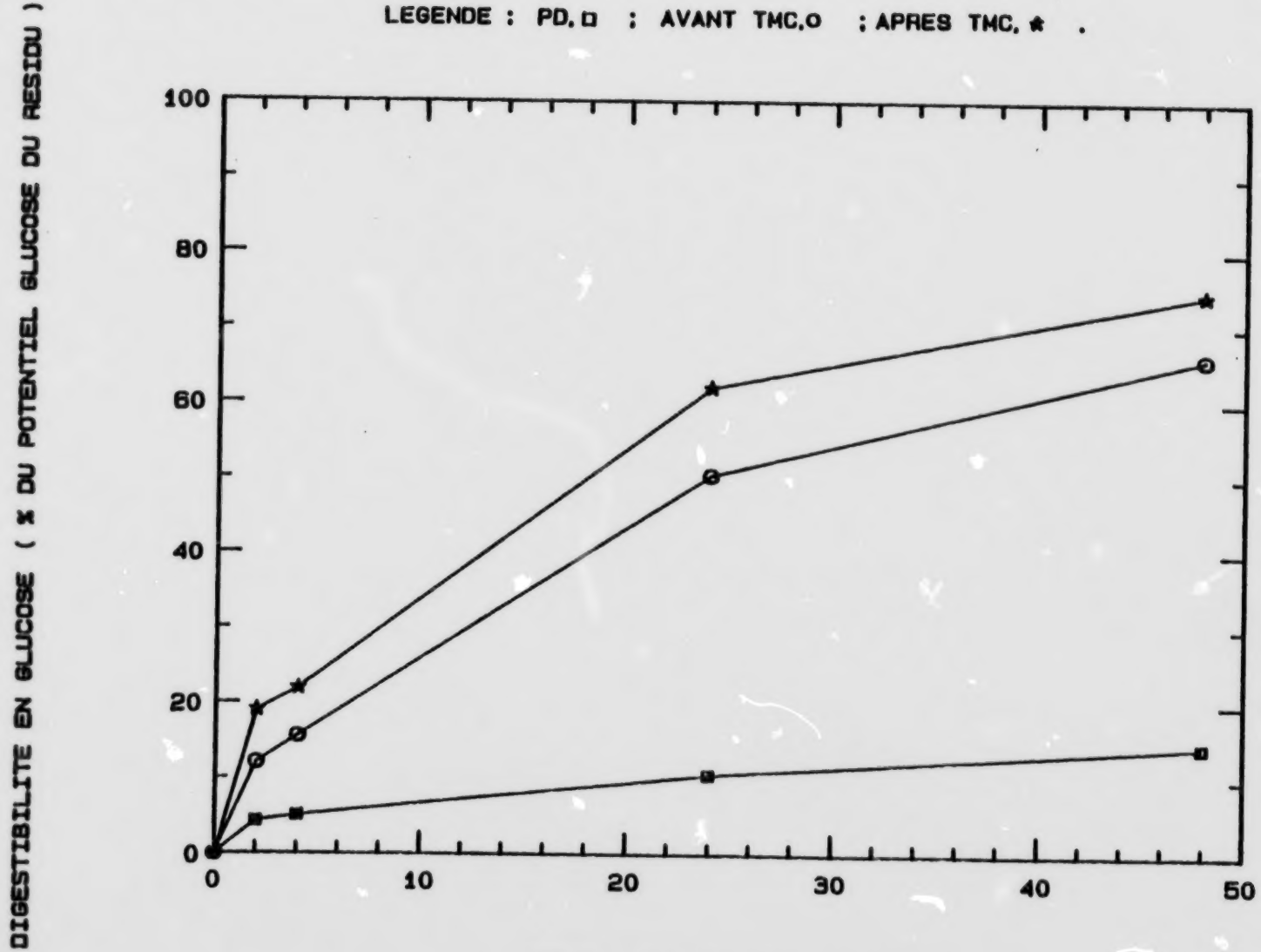


FIGURE 77. DIGESTIBILITE ENZYMATIQUE VS TEMPS D'HYDROLYSE (EXP.014)

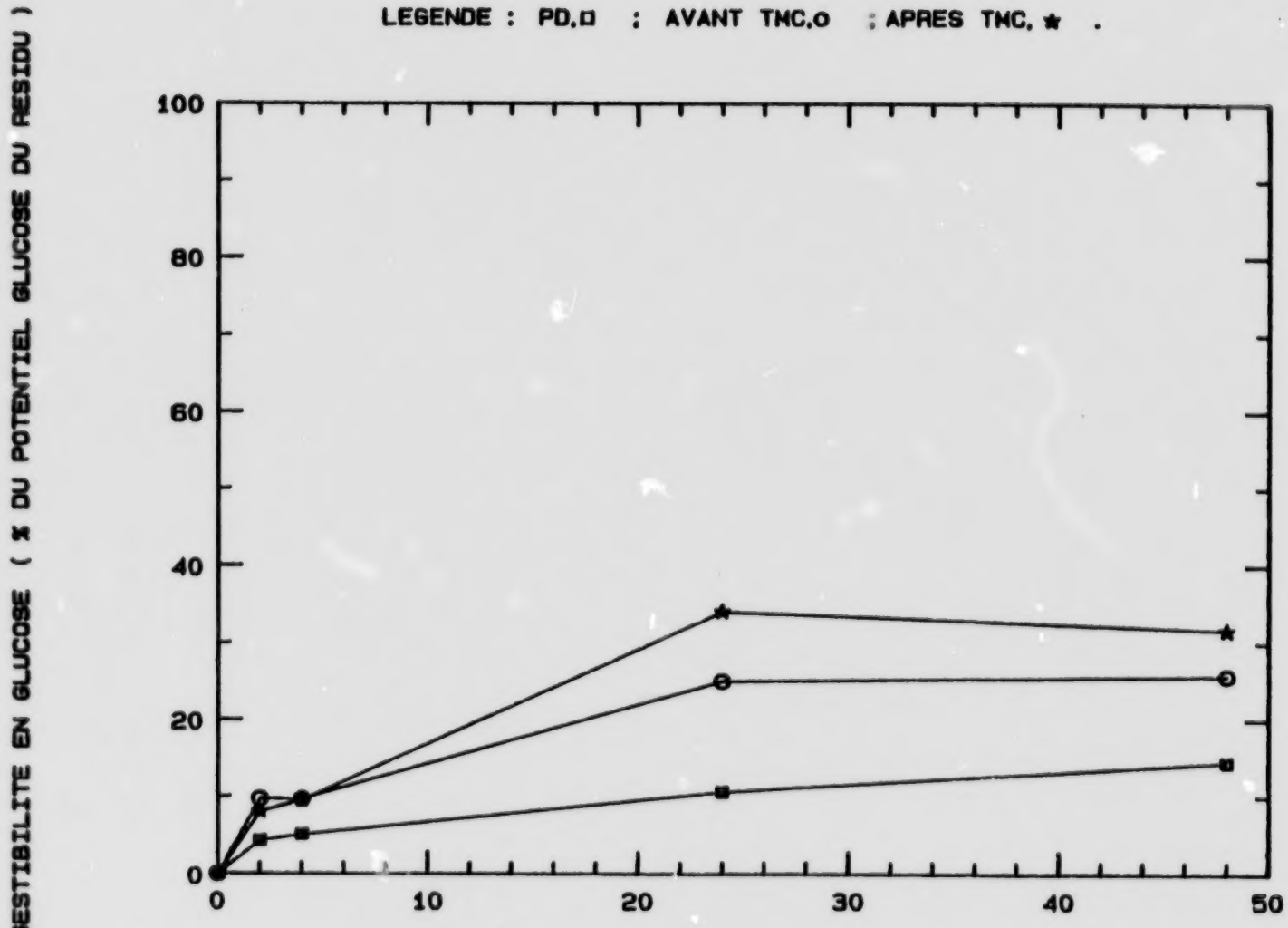


FIGURE 78. DIGESTIBILITE ENZYMATIQUE VS TEMPS D'HYDROLYSE (EXP.015)

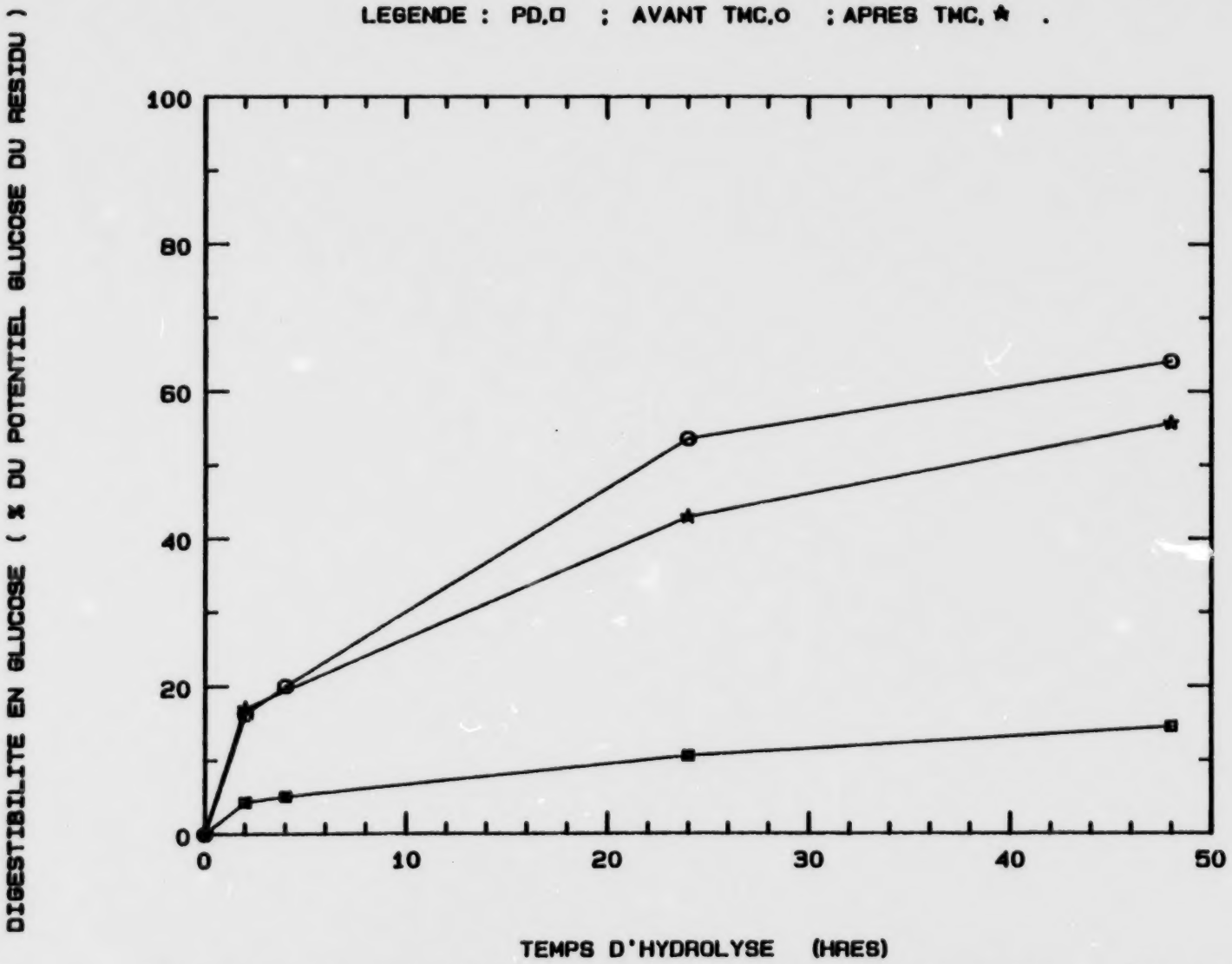


FIGURE 79. DIGESTIBILITE ENZYMATIQUE VS TEMPS D'HYDROLYSE (EXP.016)

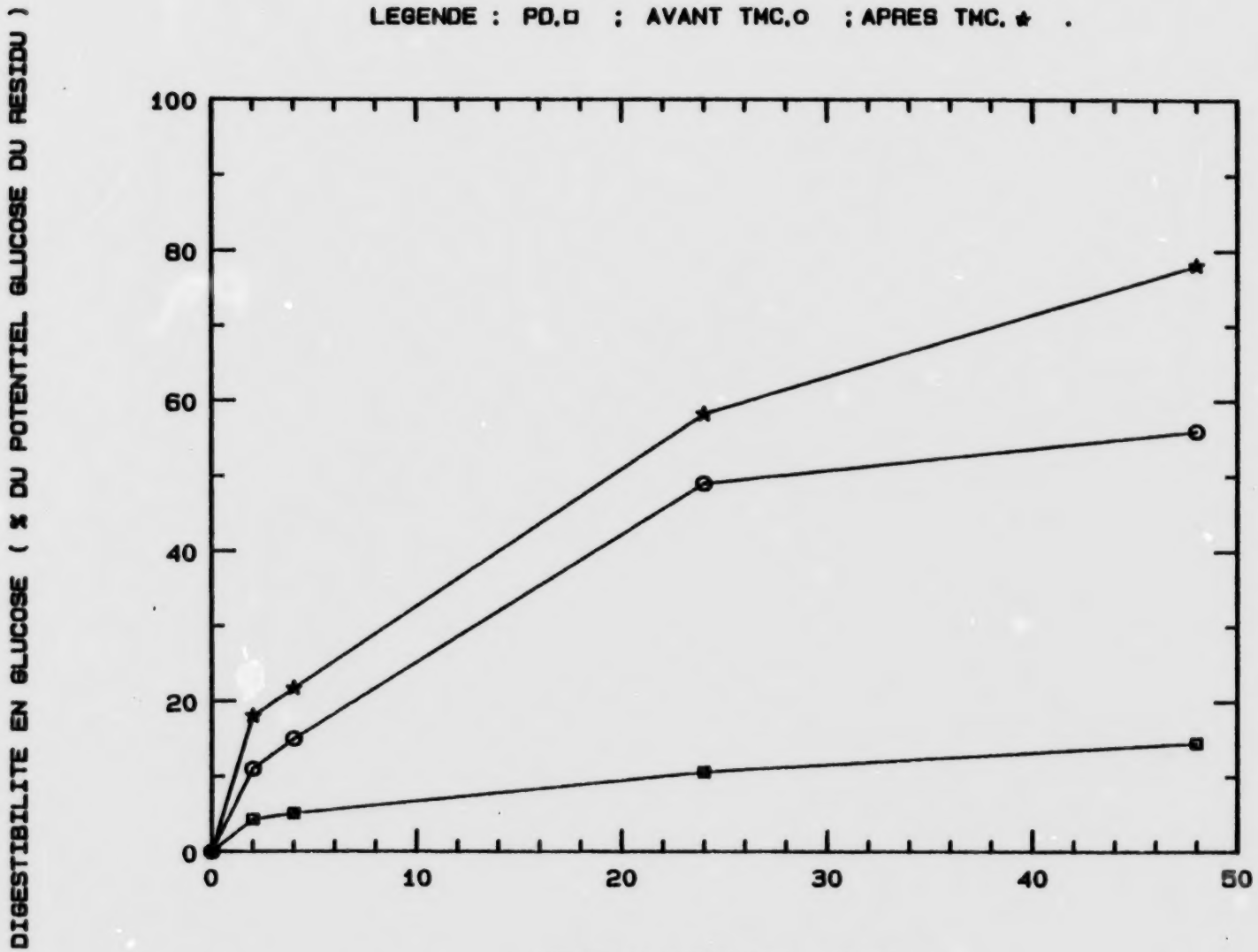


FIGURE 80. DIGESTIBILITE ENZYMATIQUE VS TEMPS D'HYDROLYSE (EXP.017)

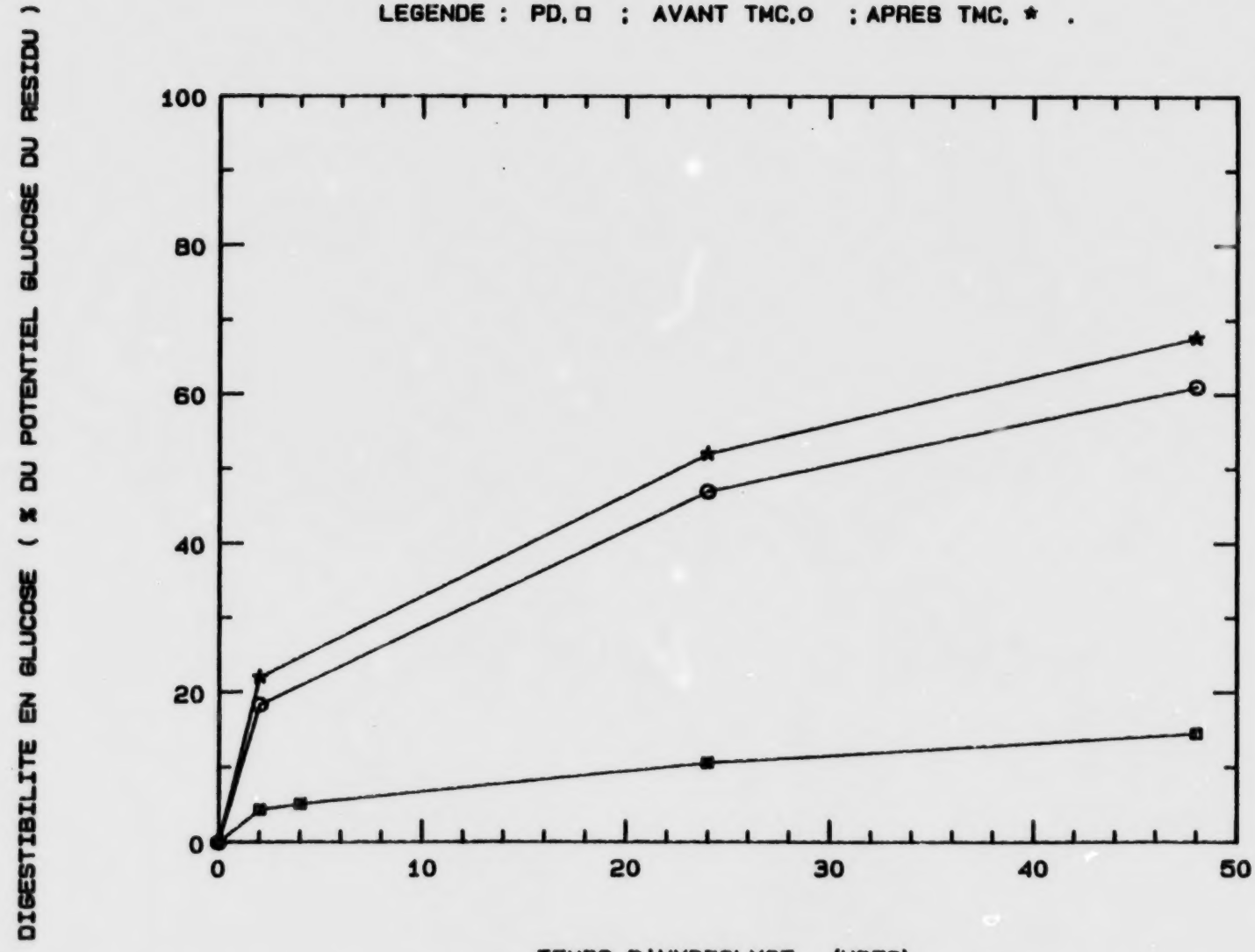


FIGURE 81. DIGESTIBILITE ENZYMATIQUE VS TEMPS D'HYDROLYSE (EXP.018)

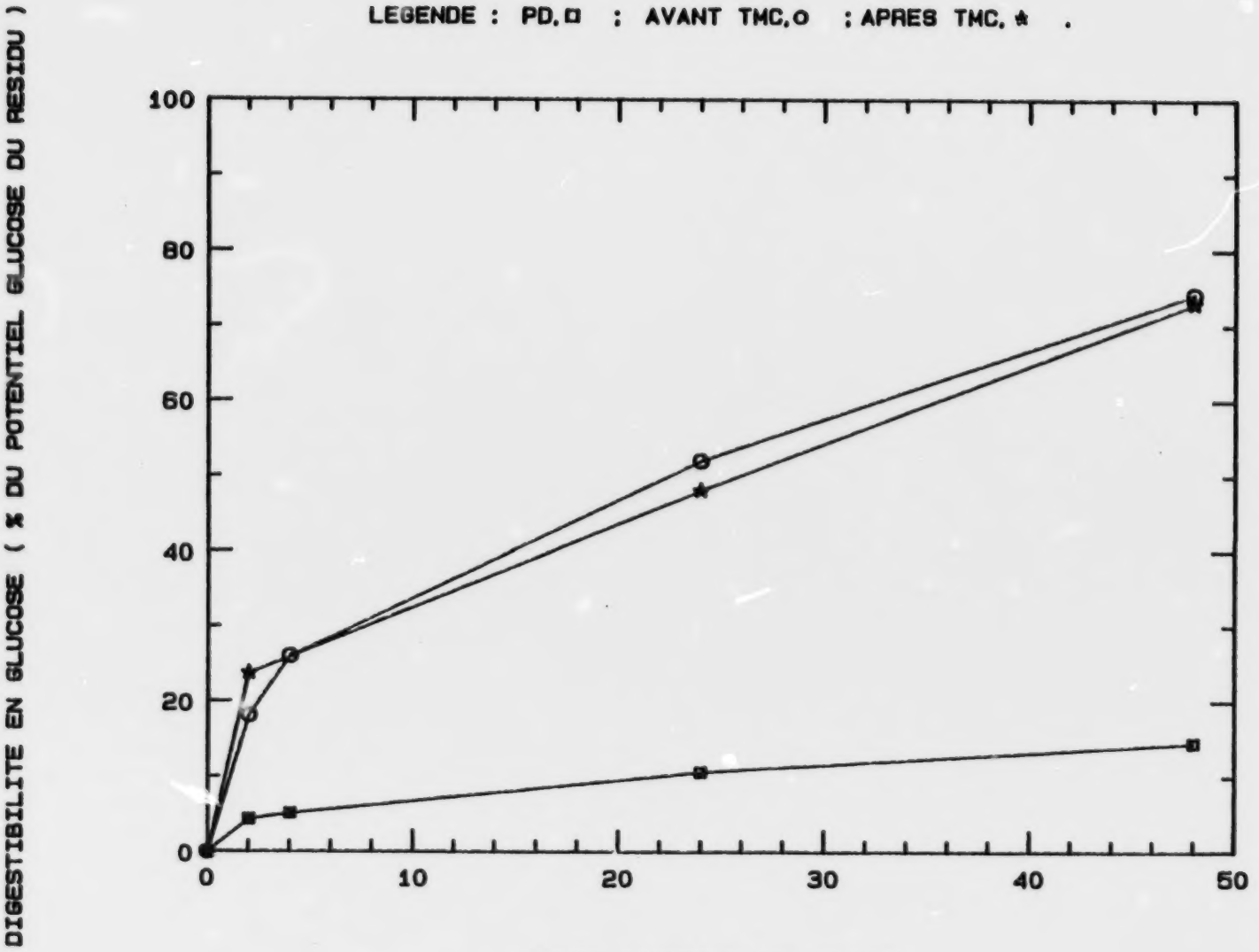


FIGURE 82. DIGESTIBILITE ENZYMATIQUE VS TEMPS D'HYDROLYSE (EXP.019)

(Tembec) se fait difficilement et de façon irrégulière. De petites boules de fibres se forment en suspension causant un écoulement irrégulier au travers de la vanne. Avec des fibres plus courtes, un tel phénomène pourrait être évité.

En résumé, les sucres potentiels contenus dans le résidu de liquéfaction peuvent être hydrolysés complètement, alors que la conversion en glucose du potentiel glucosique atteint des maximums de 91% (après 48 hres d'hydrolyse).

L'importance du degré d'enlèvement de la lignine et des hémicelluloses, du DP, du travail mécanique, jouent un rôle sur la digestibilité enzymatique du résidu cellulosique, pour un type de cellulose donné soit celle traitée thermiquement en présence d'éthylène glycol sans acide ni base ajoutés.

Le degré d'enlèvement de la lignine et des hémicelluloses est important pour attiendre tous les niveaux de digestibilité en glucose; respectivement de 90 et 89-95% pour la zone 1, de 65 et 70% pour la zone 2 et de 45% pour la zone 3.

La diminution du D.P. de la cellulose résiduelle n'a pas d'importance sur la digestibilité pour des DP variant de 1 350 - 600, alors que sa diminution à 260-112 a pu contribuer à faire passer de la zone 2 à la zone 1 la digestibilité du résidu. Un comportement analogue de la cellulose "Tembec" est observé, mais pour des DP atteignant le niveau de 47. De telles diminutions du DP favorisent l'affaiblissement du réseau fibrillaire rendant les chaînes cellulosiques plus accessibles. (L'observation de la

diminution de la taille des particules dans la zone 1 vient donner du poids à cette hypothèse d'affaiblissement du réseau frillaire, tableau 29).

Le travail mécanique sur les résidus cellulosiques qui a eu lieu en même temps qu'une augmentation de l'enlèvement de la lignine et des hémicelluloses a permi une augmentation de la digestibilité (augmentation de 1 à 10% en glucose) (sauf un cas contraire où l'inverse s'est produit). Dans le cas où des solvants qui gonflent peu le bois (autre que l'éthylène glycol qui lui, le gonfle bien) seraient employés, l'importance du travail mécanique pourrait devenir plus grande, ce dernier favorisant l'ouverture du réseau fibrillaire et l'accès des enzymes à la chaîne cellulosique.

Ces résultats ouvrent la porte à d'autres types d'études sur l'hydrolyse enzymatique, lesquelles études pourraient relier D.P., crystallinité, surface spécifique, travail mécanique (à des niveaux plus élevés que ceux employés présentement), types de solvants (qui gonflent ou ne gonflent pas), types de cellulose, bois (un standard par exemple), afin de déterminer des conditions optimums opératoires et aussi de déterminer les conditions dans lesquelles le bois s'hydrolyse enzymatiquement facilement.

4.3.2 Bilan de masse sur un procédé intégré

(prétraitement organo-solvolytique + hydrolyse enzymatique)

Après s'être penché sur les paramètres plus fondamentaux qui affectent l'hydrolyse enzymatique, il sera intéressant de regarder ces étapes organo-solvolytiques et enzymatiques dans le sens de la production de sucres à partir du bois.

En faisant un bilan sur ce qui peut être considéré comme des sucres potentiels dans le bois, soit les hémicelluloses et la cellulose, il est possible de relier la production de sucres obtenus par hydrolyse enzymatique aux conditions solvolytiques.

La figure 83, montre que 100% des sucres potentiellement présents dans le résidu de solvolyse peuvent être récupérés pour des niveaux de 38 à 40% de conversion du bois et des niveaux de 60 à 62% de conversion.

Les niveaux de conversion de 38 à 40% sont très intéressants parce qu'ils correspondent à l'enlèvement presque total de la lignine et des hémicelluloses laissant la cellulose intacte. Cette dernière est hydrolysée complètement en sucres, le glucose composant ces sucres à 76% en moyenne.

Les autres produits solubilisés, la lignine et les hémicelluloses, sont peu dégradés thermiquement (voir section 4.2.4), parce que les conditions de températures employées sont douces (220°C). Ils peuvent être alors valorisés soit par thermochimie conventionnelle ou soit enzymatiquement. Cette gamme de conversion (38-40%) correspond aussi à un maximum de production en sucres et en glucose parce que la masse de résidus cellulosiques est maximisée en même temps que la digestiblié en sucres. Même si la digestiblité en glucose n'est pas à son maximum (résidus de la zone 2). L'augmentation de la maasse de résidu cellulosique hydrolysable compense suffisamment pour donner quand même un maximum de production de glucose. Pour des conversions du bois inférieures à 38%, la digestiblité enzymatique diminue et par conséquent, la production de sucres. Pour des conversions supérieures à 40%, il faut augmenter la température (> 250°C), causant la

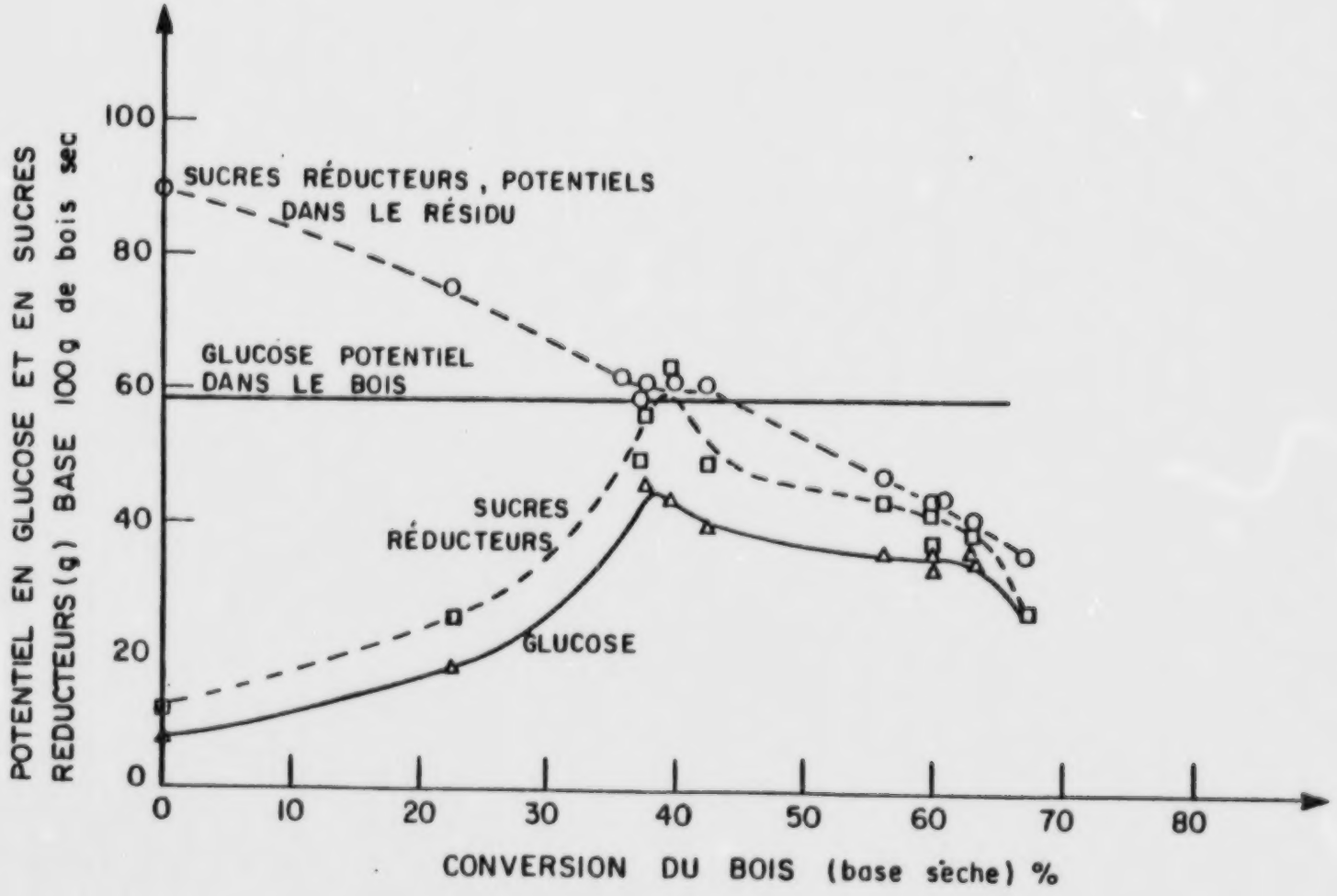


Figure 83. PRODUCTION EN GLUCOSE ET SUCRES RÉDUCTEURS

après hydrolyse enzymatique (48 hres) du résidu de liquéfaction

solubilisation partielle de la cellulose, la production de sucres à partir du résidu solide diminue donc. Sous ces conditions de températures (> 250°C), la lignine, les hémicelluloses et la cellulose solubilisés se retrouvent en phase liquide. Il est encore difficile de dire si ces produits pourront être valorisés individuellement ou comme un tout. Ceci correspond typiquement aux niveaux de conversion de 60-62%.

En conclusion, il est possible de récupérer tous les sucres potentiellement disponibles dans le résidu aux niveaux de conversion de 38-40% et aux niveaux de 60-62%. Le maximum de sucres est obtenu aux niveaux de 38-40% de conversion correspondant à une valorisation totale de la cellulose du bois en sucres. La lignine et les hémicelluloses solubilisés sont peu dégradés et récupérables pour leur éventuelle valorisation. Au-delà de 38-40% l'incertitude règne quant à la récupération et la valorisation des produits solubilisés.

L'emploi d'autres solvants que l'éthylène glycol peut changer:

- l'enlèvement de la lignine et des hémicelluloses
- la solubilisation de la cellulose
- l'ouverture du réseau fibrillaire

et donc de changer la production de sucres.

L'emploi d'enzymes plus puissants pourrait accélérer le processus de conversion enzymatique.

DISCUSSION

1. Aspects technologiques

1.1 Prétraitement

L'approche de prétraitement organo-solvolytique suivie de travail thermo-mécanique (avec une vanne d'homogénéisation) sur une suspension de farine de bois, permet de préparer des suspensions concentrées de 20-32% en poids. Ces suspensions peuvent être pompées contre des pressions de 14 MPa, donc bien adaptées pour alimenter en continu un réacteur de liquéfaction sous pression (l'alimentation du réacteur se faisant de façon routinière avec des concentrations de 14 et 18%). Ces suspensions concentrées sont préparées par enrichissement progressif de bois frais à la suspension immédiatement suivies de travail mécanique, où la concentration effective du bois en solution est diminuée de 40% (due à la solubilisation de 80% de la lignine et des hémicelluloses) et où les particules de bois présentes sont totalement défibrées. La pâte ainsi formée est plus pompable parce que plus homogène: présence de particules de bois plus friables, moins denses et plus petites (fibres), (180-240°C; solvants organiques: huile minérale, éthylène glycol, créosote; 45 min).

La technologie des vannes d'homogénéisation est appropriée pour la préparation de pâtes d'une plus grande pompabilité où jusqu'à 96% des particules se trouvent défibrées après un seul passage dans la vanne.

Cette approche de prétraitement se compare avantageusement avec celle du groupe de LBL (Lawrence Berkeley Laboratory) (18) qui pompe des

suspensions concentrées entre 20 et 30% grâce à une préhydrolyse acide (1 hre) suivie de travail mécanique dans un raffineur colloïdal. L'approche organo-solvolytique est intéressante, ne requérant aucun acide, ni de base pour la subséquente neutralisation de la suspension. De plus, la technologie des vannes d'homogénéisation est appropriée autant que celle des raffineurs pour la production de pâtes concentrées à partir de suspensions de "farine de bois".

1.2 Alimentation en continu

Les essais ont mené aux conclusions suivantes:

i. Une alimentation concentrée en farine de bois, 25 à 50%, à pression atmosphérique ou légèrement supérieure (140 KPa) avec un système à deux vis (préalimentation et de compression) est possible. L'éventuelle suspension qui sera pompée en continu au réacteur pourra être concentrée (20-30%) (l'ajout de solvant seul peut se faire facilement par une pompe à haute pression).

ii. Une alimentation moins concentrée en farine de bois (10 à 14%) contre une pression (3,4 MPa) grâce à une pompe à vis est possible. La suspension qui sera pompée au réacteur est alors moyennement concentrée (10-14%) (l'emploi d'eau ou de solvant organique est équivalente).

La solution d'alimentation avec une pompe à vis est opérable en continu sur le système tel qu'il existe présentement. Tandis que l'alimentation en continu avec le système de vis de compression n'est pas encore adaptée à la pression (qui est présente à cause des points d'ébullition des solvants organiques employés, 80-180°C). Son avantage

est de pouvoir alimenter l'unité de prétraitement et ainsi d'avoir la possibilité de préparer des suspensions concentrées. Une alimentation avec vis de compression sous pression est techniquement possible (moyennement quelques modifications au design) comme en fait foi les travaux de EAGER (14) qui réussit à alimenter de la farine de bois frais avec un tel système de compression contre pression (5-20 MPa). De même le groupe de WHITE (37), à l'Université de l'Arizona a réussi à adapter les alimenteurs à vis de compression tel que connus dans l'industrie alimentaire et du caoutchouc aux suspensions concentrées de farine de bois (50-60%) et ainsi alimenter contre des pressions de 20-48 MPa (solvants utilisés: huile dérivée du bois).

iii. Un autre type d'alimentation du bois (en copeaux ou en farine) concentrée (40-50%) contre pression (2-3 MPa) est possible grâce à la technologie stake (7), (8). Cette technologie est appliquée à des systèmes de deux ordres de grandeur de plus que le nôtre et n'est donc pas applicable directement sur le procédé de liquéfaction sans modifications majeures soit de notre système ou de la technologie stake.

iv. Le prétraitement requiert un bon mélange de la suspension (8-30% en concentration) dans l'autoclave de préchauffage. Ceci est réalisé grâce au recyclage de la suspension par pompage au préchauffeur, de même que grâce à une bonne agitation. Les essais ont montré qu'un agitateur à hélice hélicoïdale est adéquat pour cette fonction contrairement aux agitateurs à hélice turbine normalement employé.

v. L'opération en continu sous pression (3-4 MPa) d'un réacteur tubulaire traitant des suspensions concentrées de 18% a aussi été démontrée.

2. Conversion et rendements

La conversion du bois en présence de solvant modèle, c'est-à-dire, de solvants potentiellement dérivables du procédé, le créosote et l'éthylène glycol a montré:

- Que le créosote a une capacité solvolytique totale capable de convertir tout le bois (97%) à 320°C avec un court temps de résidence (4 min), alors que sous les mêmes conditions l'éthylène glycol solubilise le bois à 60-70% seulement laissant un résidu cellulosique presque pur, hautement cristallin.
- La molécule de glycol jouerait un rôle stabilisateur vis-à-vis de la chaîne cellulosique retardant les phénomènes de dégradations pyrolytiques et la formation subséquente de carbone solide.
- Ainsi durant la liquéfaction, les interactions solvants-substrats sont importantes indiquant que les phénomènes pyrolytiques ne sont pas les seuls responsables de la liquéfaction.
- L'importance des différents paramètres de prétraitements (température: 170-250°C, ΔP = 0 à 31 MPa, concentration 4-18%) n'ont pas d'influence sur la conversion (solubilisation) du bois à ces températures (320°C, 4-5 min, solvant éthylène glycol). Par contre la température de prétraitement est importante lorsque la liquéfaction se fait sous des conditions douces (220-230°C, 4-5 min). L'enlèvement de la lignine et des hémicelluloses dans le réacteur dépend de son degré d'enlèvement préalablement établi par le prétraitement. La différence de comportement à la liquéfaction au réacteur entre la forte et la faible température est

probablement due aux phénomènes de transfert de masse et de chaleur plus limités à faible température.

- Des rendements en huile aussi élevés que de 70 à 80% sont obtenus avec le solvant créosote alors que des rendements plus faibles 50 à 54%, sont obtenus avec l'éthylène glycol. La production de gaz pyrolytiques (CO_2+ CO) est faible: 6% avec le créosote et plus faible avec l'éthylène glycol (2-4%), indiquant que les phénomènes pyrolytiques sont plus importants en présence du créosote. Le rendement en eau pyrolytique est de 10 à 17% en présence d'éthylène glycol à 340-350°C alors qu'elle n'a pu être mesurée dans le cas des expériences avec le créosote.

3. Caractérisation de l'"huile"

La caractérisation des huiles présentes dans la phase liquide est difficile à réaliser comme en font foi les résultats de distillation.

- Le solvant (créosote et éthylène glycol) ne se sépare pas du matériel liquéfié par distillation. L'utilisation de solvants dérivés du procédé et éventuellement du matériel liquéfié comme un tout minimise les coûts associés avec l'emploi de solvant surtout que la séparation du solvant du matériel liquéfié n'est pas réalisable.
- De plus, le solvant s'incorpore de façon différente aux différentes coupes de distillation en fonction des paramètres opératoires, ce qui rend la caractérisation des produits en fonction de ces paramètres non réalisable.
- L'analyse chromatographique sur une des trois coupes distillation a montré la présence d'un grand nombre de produits (> 30).

- Le fractionnement de la phase liquide en famille de produits par la technique S.E.S.C. est beaucoup plus prometteuse. L'éthylène glycol se différencie mieux de l'huile dérivée du bois que ne le fait le solvant créosote, celui-ci sortant dans à peu près toutes les fractions. Les huiles sont caractérisées par des produits biphénoliques et polyphénoliques (caractéristiques des produits de dégradation de la lignine). Une bonne partie du produit est encore non-caractérisée. Il s'agit de matériel à haut poids moléculaire ($C > C_{15} - C_{30}$).

L'huile dérivée du bois est plus dégradée en présence de créosote que l'éthylène glycol comme en fait foi son plus faible contenu en oxygène (17%, créosote et 24% éthylène glycol (T = 325°C, 5-6 min). Dans les deux cas, il s'agit d'une huile fortement oxygénée. Le contenu en hydrogène est de 5,5% et 7,0% respectivement pour l'huile obtenue en présence de créosote et d'éthylène glycol, le restant est du carbone. L'eau pyrolytique associée avec ces huiles est < 0,7% et de 10% respectivement pour le créosote et l'éthylène glycol. Le matériel liquéfié en présence d'éthylène glycol est plus dense (1,31 g/ml) que celui en présence de créosote (1,22 g/ml) probablement parce qu'il y a moins de carbohydrate de liquéfié. La viscosité de cette huile est respectivement supérieure à 27 cp (créosote) et supérieure à 83 cp (éthylène glycol).

Ces résultats présentent certaines originalités par rapport aux travaux antécédents. Tout d'abord les rendements en huile sont supérieurs ou égaux aux meilleurs résultats rapportés jusqu'ici (rendements: 54-64%, YAN (38) variant de 70 à 80% pour le solvant créosote et de 50 à 54% pour le solvant éthylène glycol. Ces forts rendements pour l'éthylène glycol s'expliquent par la faible production (16 et 22%) de gaz et d'eau pyrolyti-

ques (2-4% et 10-17%) par rapport aux quantités normalement produites alors qu'une partie de la cellulose demeure intacte. Ces rendements obtenus avec le créosote sont entachés d'une erreur due à la prédiction de l'eau et des gaz pyrolytiques, mais indiquent cette tendance vers des rendements plus élevés. À ce moment, la configuration du réacteur permettant des courts temps de résidence (4-6 min) limiterait la formation de gaz et d'eau pyrolytique alors que le solvant créosote de nature polyaromatique, agissant comme stabilisateur des radicaux de dépolymérisation, empêcherait leur recondensation immédiate (et l'éventuelle formation de carbone solide "char"). Ce rôle est reconnu pour les solvants polyaromatiques à haut point d'ébullition YAN (38). Les huiles dérivées du bois sont fortement oxygénées, la teneur en oxygène (ou les réactions de désoxygénation) étant reliée à la température d'opération. Par exemple, les huiles dérivées de la solvolyse catalytique à faibles températures (220-250°C) (YU (39) ont entre 20 et 30% d'oxygène alors que pour des températures plus grandes, 370-400°C, elles ont entre 10 et 20% d'oxygène (YAN (38). La température d'obtention de nos huiles est intermédiaire à celles-ci, 320-325°C, et le contenu en oxygène est aussi intermédiaire variant entre 17 et 24%. Ce sont toutes des huiles fortement oxygénées, leur qualité se comparant à de l'huile no 6. Elles ont des poids moléculaires élevés (200-500), DAVIS (13), de nature biphénolique et polyphénolique incluant des matières organiques solubles dans l'eau (acides par exemple, formique, acétique, glycolique). Les huiles obtenues ont aussi ces caractéristiques à l'exception des matières organiques solubles qui n'ont pas été caractérisées puisqu'aucune eau n'est employée avec le solvant pour la réaction.

Le solvant, dans ce type de procédé doit être soit recyclé, soit dérivé du procédé (l'huile dérivée du bois en tout ou en partie). YAN (38)

a montré qu'un solvant de type polyaromatique à haut point d'ébullition (FCC bottoms, p.é. entre 340-385°C) pouvait être récupéré à 90-95% et être identique au solvant initial le rendant acceptable pour être recyclé. Les solvants modèles employés lors de cette étude (créosote, éthylène glycol) n'ont pu être séparés de l'huile dérivée du bois par distillation ou par extraction avec solvant (technique SESC) étant ainsi inappropriés pour le recyclage. Comme montré par APPEL (2) l'huile dérivée du bois peut être réutilisée comme solvant jusqu'à 5 fois, au-delà, son point de ramollissement dépasse 100°C et la rend inadéquate comme solvant.

4. Caractérisation du solide

- Le bois est introduit dans le système sous forme de fines poudres ou farine (diamètre: 35 à 57 µm, longueur: 130 à 195 µm)où 80% des particules ont un diamètre équivalent à celui d'une fibre. Le degré de polymérisation de la cellulose de ces particules obtenues après broyage se situe autour de 1 300 et 1 400.
- Après travail mécanique du bois en suspension (8 l), au travers de la vanne de cisaillement, celui-ci se retrouve entièrement défibré après 5 ou 6 passes. Chacune des fibres est aussi plus ou moins défibrillée selon l'effort mécanique appliqué. Le degré de polymérisation (DP) de la cellulose ne change pas en cours de travail mécanique en présence d'éthylène glycol (DP = 1 200 - 1 400) sauf quand le travail mécanique est réalisé en présence d'une forte température (250°C) (↓DP à 610) ou d'une forte concentration 18% (↓DP à 890).
- À la sortie du réacteur (haute température, 320°C), l'observation du résidu permet de voir le jeu entre les mécanismes de pyrolyse et de solvolyse: lorsque les résidus ont conservé leur nature fibreuse c'est

le signe de mécanisme de solvolyse (avec éthylène glycol) alors que des résidus de très petites dimensions (1 à 5 μm) sont le signe de mécanismes de pyrolyse (solvant créosote). Les degrés de polymérisation de ces résidus cellulosiques (nature fibreuse) ont alors beaucoup diminué DP = 260-110.

5. Liquéfaction fractionnée

L'approche de liquéfaction fractionnée permet d'ajouter à l'option carburant dérivé de la biomasse des co-produits chimiques qui augmentent la valeur ajoutée des produits. Cela nécessite la séparation de chacune des familles polymériques présentes dans le bois. La deuxième étape consiste à se servir de ces familles polymériques comme matière première pour des conversions ultérieures en produits carburants ou en produits chimiques. Les travaux de maîtrise couvrent principalement la première étape.

La récupération des constituants se fera par voie organo-solvolytique où les hémicelluloses et la lignine sont solubilisées dans le même milieu réactionnel (puis éventuellement séparées) alors que la cellulose sera récupérée sous forme solide. Des solvants dérivables d'un tel procédé ont été testés avec le Populus DeltoÏdes dans un autoclave "batch". L'éthanol et l'acétone (associés avec de l'eau 50:50) solubilisent bien la lignine (94 et 83%) ainsi que les hémicelluloses (91 et 93%). Cependant ces solvants n'ont pas de capacité protectrice auprès de la cellulose comme l'éthylène glycol l'a montré à ces températures (220°C, 60 min) puisque jusqu'à 20% de la cellulose est aussi solubilisée. Aucune optimisation des paramètres opératoires n'a cependant été faite. L'éthanol et le furfural,

sans eau associée, ne solubilisent pas bien les hémicelluloses et la lignine.

L'ajout de catalyseurs acides (HCl, 0,07 - 0,11 N) dans le mélange éthanol/eau (3:1) permet de solubiliser entièrement la lignine et les hémicelluloses d'un résidu de fractionnement (où une partie des hémicelluloses (65%) et de lignine (18%) sont déjà solubilisées, bois de départ: Populus Trémuloïdes Mégantic) à une température aussi basse que 114°C, tout en gardant la cellulose intacte. Au-delà de cette température, la cellulose s'hydrolyse, alors qu'en dessous, la solubilisation des constituants n'est pas assez bonne. Le mélange éthanol/eau/éthylène glycol sur le bois frais a montré une solubilisation totale de la lignine, de 80% des hémicelluloses tout en gardant la cellulose intacte.

Ainsi différents solvants à point d'ébullition plus faible que l'éthylène glycol (plus facilement séparables des produits), avec ou sans catalyseurs peuvent solubiliser avantageusement la lignine et les hémicelluloses. Des expériences conduites dans le système de liquéfaction ont permis le développement du procédé UDES-S qui vise la récupération des trois constituants du bois. Les conclusions suivantes peuvent en être tirées:

- Les profils de solubilisation des constituants du bois varient avec le solvant employé: l'éthylène glycol enlève plus de lignine que le mélange éthanol/eau pour des conversions supérieures à 25% et inférieures à 40% alors que l'inverse se produit pour des conversions inférieures à 25%. Le Wapa, un bois tropical se solubilise sélectivement par un enlèvement majoritaire de la lignine par rapport aux hémicelluloses.

- La méthodologie de récupération des constituants du bois une fois la réaction terminée fonctionne bien (figure 16).
- Le taux de récupération de la lignine et des hémicelluloses est respectivement de 85% et de 56 à 60%, alors que le taux de récupération de la cellulose sous forme solide est de 100% (sauf pour l'expérience avec l'éthanol: 95,6%). Le facteur limitatif pour des récupérations de 100% de lignine est sa solubilisation qui n'est pas totale (conversion 85-89%). Il en est de même pour les hémicelluloses (conversion 80-85%). La maîtrise sur les entrées et les sorties des hémicelluloses n'est pas encore à point et vient aussi apporter une autre explication sur ce taux de récupération de 60% qui est plus bas que celui de la lignine.
- Les produits obtenus, cellulose, hémicellulose et lignine sont "purs" et peu dégradés. Le résidu cellulosique obtenu est à 88% de la cellulose. La fraction hémicellulose se compose de polysaccharides et de monosaccharides dont le ratio peut être contrôlé par la température de réaction. Cette fraction est aussi très hydroscopique. La lignine obtenue a la même composition élémentaire que la lignine obtenue par vapocraquage.

La récupération des différents constituants du bois suit deux routes: soit que la cellulose est valorisée sous forme de pâte ou soit qu'elle sert de matière première pour la production de produits chimiques. Lorsqu'elle est valorisée sous forme de pâte, il s'agit des procédés organo-solvolytiques de pâte où l'objectif est d'obtenir de hauts rendements de pâte (50-70%) tout en enlevant le plus possible la lignine en présence de solvants organiques, éthanol/eau (25), n-butanol et phénol (21), éthylène diamine, éthanol et anthraquinone (3). Des rendements typiques en pâte en présence de n-butanol aqueux (175-205°C) sont de 50%, les hémicelluloses étant récupérées en phase aqueuse (récupéra-

tion de 66%) et la lignine en phase organique (récupération de 50%) HANSEN (21). La récupération de la lignine et des hémicelluloses n'est pas aussi élevée que celle obtenue par notre procédé parce que l'objectif visé n'est pas de faire une séparation poussée de trois constituants du bois, mais bien de produire de la pâte à haut rendement, la lignine et les hémicelluloses étant des co-produits. La deuxième route est celle suivie par le procédé PURDUE (26) et celle des procédés d'autohydrolyse (35). La principale différence entre ces deux procédés vient de la séparation de la lignine qui dans le procédé Purdue est séparée comme résidu solide de la cellulose hydrolysée en glucose soluble, alors que pour l'autohydrolyse, la cellulose est récupérée intacte, la lignine étant extraite par une solution de NaOH. L'avantage du procédé d'autohydrolyse est que les constituants sont peu modifiés laissant ouvertes toutes les portes aux conversions thermochimiques et biotechnologiques, alors que la lignine du procédé Purdue est davantage limitée à une conversion en carburant et moins en produits chimiques. À ce titre, les constituants du bois tels qu'obtenus au cours de ces travaux se rapprochent davantage des procédés d'autohydrolyse. Les références consultées ne fournissent pas de bilan de masse et les pourcentages de récupération des constituants des travaux de cette étude sont alors difficilement comparables avec les leurs.

6. Valorisation enzymatique du résidu cellulosique

Il est possible de valoriser chacun des constituants du bois par voie thermochimique conventionnelle ou par voie biotechnologique. Dans notre cas, une première tentative de valorisation du résidu cellulosique a été testée par hydrolyse enzymatique en vue d'obtenir les sucres monomériques (glucose). Ces sucres pourront par la suite, être fermentés en alcool (éthanol). Les résultats de ce travail sont les suivants:

- Il est possible de récupérer tous les sucres potentiellement disponibles dans le résidu cellulosique par hydrolyse enzymnatique (après 48 heures) à des niveaux de conversion du bois de 38-40% et 60-62% (solvant: éthylène glycol). La conversion en glucose du potentiel cellulosique atteint des niveaux de 74-91% le restant des sucres monomériques étant classé comme sucres réducteurs. Le degré d'enlèvement des hémicelluloses et de la lignine influence la digestibilité enzymatique du résidu. Par exemple, sous nos conditions opératoires, il faut atteindre des pourcentages d'enlèvement pour les hémicelluloses et la lignine de:
    - 70% et de 65% pour des conversions en glucose de 56 à 78%;
    - 89-95% et de 90% pour des conversions en glucose de 74-91%.

La tendance de nos résultats, de plus, montre que la diminution du degré de polymérisation à 250-110 serait aussi un facteur favorisant de forts taux de conversion en glucose (74-91%).

L'avantage d'opérer à 38-40% de conversion du bois par rapport à 60-62% est que la valorisation de la cellulose du bois en monomères est

totale, celle-ci étant récupérée entièrement après réaction contrairement à des niveaux de 60-62% de conversion où une partie de la cellulose est solubilisée. Ce niveau de conversion de 38-40% correspond à une optimisation des conditions opératoires où toute la cellulose peut être récupérée sous forme solide alors que les hémicelluloses et la lignine sont séparables en fraction "pure". À 60-62% de conversion, les conditions opératoires sont plus sévères (320°C par rapport à 220°C), la valorisation du matériel liquéfié en fractions pures est incertaine. L'approche de carburant liquide du matériel liquéfié peut toutefois être maintenue. Ces résultats d'hydrolyse enzymatique se comparent très bien avec ceux obtenus sur la cellulose obtenue par les procédés d'autohydrolyse (35) où des conversions enzymatiques totales de la cellulose sont aussi obtenues, mais en des temps un peu plus courts, soit de 24 à 36 heures (une optimisation des ratios d'enzymes employés a aussi été réalisée).

LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX

Page

Figure 1. Diagramme d'écoulement schématique de l'unité de liquéfaction 10

Figure 2. Diagramme d'écoulement détaillé de l'unité de liquéfaction 11

Figure 3. Test de pompabilité 21

Figure 4. Éléments constitutifs, vanne d'homogénéisation I 23

Figure 5. Profil de pression d'homogénéisation, Vanne I (27,6 MPa) 24

Figure 6. Profil de pression d'homogénéisation, Vanne I (14 MPa) ... 25

Figure 7. Éléments constitutifs de la vanne d'homogénéisation II .. 26

Figure 8. Profil de pression d'homogénéisation, Vanne II (31,0 MPa) 27

Figure 9. Schéma de l'alimenteur à vis 29

Figure 10. Agitateur à pales hélicoïdales 36

Figure 11. Profil de température au préchauffeur 39

Figure 12. Température de suspension (BCL1) 41

Figure 13. Température de suspension (BCL2) 42

Figure 14. Température de suspension (BCL3) 43

Figure 15. Protocole analytique général 48

Figure 16. Récupération des fractions lignine et hémicelluloses par distillation (sous vide ou vide partiel) 51

Figure 17. Conversion du bois (base sèche) vs température (solvant créosote) 72

Figure 18. Conversion du bois (base sèche) vs température (solvant éthylène glycol, série 1) 73

Figure 19. Complexe stabilisateur anticipé "glycol-cellulose" 77

Figure 20. Conversion du bois (base sèche) vs température (solvant éthylène glycol, série 2) 80

Figure 21. Profil de conversion des constituants du bois vs traitements 86

Figure 22. Bilan sur les constituants du bois (diagramme de Ross) ... 89

Figure 23. Bilan sur les constituants du bois (diagramme de Ross) ... 90

Figure 24. Diamètres des particules avant travail mécanique (008-01) 94

Figure 25. Diamètres des particules, sortie de la vanne d'homogénéisation (008-02) 94

Figure 26. Diamètres des particules avant travail mécanique (001-01) 95

Figure 27. Longueur des particules avant travail mécanique (008-01) 96

Figure 28. Longueur des particules (sortie de la vanne SV)(008-02) .. 97

Figure 29. Diamètres et longueurs ($\overline{d}_{30}$,$\overline{L}_{30}$) vs nombre de passes (001) 99

Figure 30. Désagrégation fibreuse (avant défibration) 100

Figure 31. Désagrégation fibreuse (après défibration), 7,5 passes ... 100

Figure 32. Diamètres des particules après travail mécanique (001-03) 5,5 passes 102

Figure 33. Diamètres des particules après travail mécanique (001-02) 2,5 passes 103

Figure 34. Facteur d'élongation ($\overline{L}_{30}/\overline{D}_{30}$) vs nombre de passes 104

Figure 35. Diamètre vs nombre de passes (D < = 40 microns) 106

Figure 36. Degré de polymérisation de la cellulose résiduelle vs conversion du bois 108

Figure 37. Degré de polymérisation de la cellulose résiduelle vs sa conversion 110

Figure 38. Conversion de la cellulose résiduelle vs température (au réacteur) 112

Figure 39. Degré de polymérisation de la cellulose résiduelle vs température (°C) 113

Figure 40. Degré de polymérisation vs gradient de pression 114

Figure 41. Degré de polymérisation vs nombre de passes (014) 116

Figure 42. Degré de polymérisation vs nombre de passes (018) 117

Figure 43. Résidu série créosote 121

Figure 44. Résidu série éthylène glycol (haute température) 121

Figure 45. Modification microstructurelle: défibrillation: avant défibration 123

Figure 46. Modification microstructurelle: défibrillation; après défibration 123

Figure 47. Exemple de bilan sur l'eau 129

Figure 48. Rendement des produits vs température (série II, glycol) 133

Figure 49. Coupes de distillation vs température (solvant créosote) 136

Figure 50. Coupes de distillation vs température (éthylène glycol série I) 138

Figure 51. Chromatographie gazeuse: éthylène glycol sortie réacteur 139

Figure 52. Calibration des temps d'élution des produits phénoliques 140

Figure 53. Chromatographie gazeuse: fraction de l'huile dérivée du bois, point d'ébullition < 170°C 141

Figure 54. S.E.S.C. Série créosote 143

Figure 55. S.E.S.C. Série éthylène glycol 144

Figure 56. Profil de conversion des constituants du bois vs traitements (029) 154

Figure 57. Profil de conversion des constituants du bois vs traitement (030) 155

Figure 58. Profil de conversion des constituants du bois vs traitement (031) 156

Figure 59. Bilan de masse, prétraitement organo-solvolytique (032-036) 160

Figure 60. Bilan de masse, prétraitement organo-solvolytique (023-027) 166

Figure 61. Profil de solubilisation (E. glycol, P. Deltoïdes, exp. 029, 030, 031) 171

Figure 62. Profil de solubilisation (Ethanol, eau, P. Deltoïdes, exp. 037) 172

Figure 63. Profil de solubilisation, bois tropical: Wapa, Éthylène glycol 173

Figure 64. Bilan de matières dans le procédé UDES-S (031-08) 178

Figure 65. Bilan de matières dans le procédé UDES-S (037-05) 179

Figure 66. Bilan de matières dans le procédé UDES-S (038-05) 180

Figure 67. ATG: Résidu, solvant éthylène glycol (exp. 031-08) 185

Figure 68. ATG: Lignine, - UDES-S éthylène glycol (exp. 031-08)
- vapocraquage 188

Figure 69. ATG: Hémicellulose, solvant éthylène glycol (exp. 031-08) 189

Figure 70. Chromatographie liquide haute performance: hémicelluloses, solvant éthylène glycol (exp. 031-08) 190

Figure 71. Hémicellulose: - solvant éthanol/eau
- chromatograhpie par exclusion de taille 191

Figure 72. Digestibilité enzymatique du résidu cellulosique 194

Figure 73. Digestibilité enzymatique vs enlèvement de la lignine .. 196

Figure 74. Digestibilité enzymatique vs enlèvement des hémicelluloses 197

Figure 75. Digestiblité enzymatique vs degré de polymérisation de la cellulose ("Tembec") 199

Figure 76. Digestibilité enzymatique vs degré de polymérisation du (résidu) 200

Figure 77. Digestibilité enzymatique vs temps (014) 203

Figure 78. Digestibilité enzymatique vs temps (015) 204

Figure 79. Digestibilité enzymatique vs temps (016) 205

Figure 80. Digestibilité enzymatique vs temps (017) 206

Figure 81. Digestibilité enzymatique vs temps (018) 207

Figure 82. Digestibilité enzymatique vs temps (019) 208

Figure 83. Production en glucose et en sucres réducteurs 212

Tableau 1. Produits dérivés du bois vs fractions CSES 54

Tableau 2. Composition chimique du Wapa et de l'Eucalyptus 70

Tableau 3. Résultats de conversion à la sortie réacteur en fonction des paramètres opératoires. Série avec le solvant créosote 74

Tableau 4. Résultats de conversion à la sortie du réacteur en fonction des paramètres opératoires. Éthylène glycol, série 1 75

Tableau 5. Résultats de conversion au préchauffeur et à la sortie du réacteur en fonction des paramètres opératoires. Série no 2 avec le solvant éthylène glycol (bois: Populus Deltoïdes) 79

Tableau 6. Quantité d'eau introduite au système pour les séries d'expériences 1 et 2 avec l'éthylène glycol 82

Tableau 7. Évolution de la concentration de la suspension durant le travail mécanique. Série I éthylène glycol et série avec le solvant créosote 84

Tableau 8. Évolution de la concentration de la suspension durant le travail mécanique. Série II solvant éthylène glycol 85

Tableau 9. Bilan de masse sur les constituants du résidu cellulosique 88

Tableau 10. Diamètre et longueur initiale des particules avant travail mécanique 92

Tableau 11. Degré de polymérisation en fonction des paramètres opératoires 119

Tableau 12. Pourcentage de récupération globale de la matière dans le système 126

Tableau 13. Bilan gazeux: série II (solvant éthylène glycol) 128

Tableau 14. Rendements: produits de réaction, série créosote et série I éthylène glycol 131

Tableau 15. Rendements: produits de réaction, série 2 éthylène glycol 132

Tableau 16. Séparation S.E.S.C. des huiles 146

Tableau 17. Résultats: phase liquide (cas type, créosote) 147

Tableau 18. Résultats: phase liquide (cas type, éthylène glycol) 148

Tableau 19. Liquéfaction fractionnée: conditions opératoires expériences 029, 030, 031 et 037, 038 (PDU) 152

Tableau 20. Liquéfaction fractionnée: conditions de prétraitement détaillées (029, 030, 031 et 037, 038) 153

Tableau 21. Organo-solvants de lignine: conditions opératoires et conversions (032 à 036) 158

Tableau 22. Bilan de masse sur les constituants du résidu solide: expériences de prétraitement organo-solvolytique 032 à 036 161

Tableau 23. Organo-solvants de lignine avec et sans catalyseurs: conditions opératoires et conversions 023 à 028 163

Tableau 24. Bilan de masse sur les constituants du résidu solide: expériences de prétraitement organo-solvolytique, 023 à 028 165

Tableau 25. Masse de résidu et pourcentage de conversion des constituants du bois: sortie réacteur, expériences 029 à 031, et 037 à 038 175

Tableau 26. Pourcentage de récupération et bilan sur les constituants du bois dans le procédé UDES-S. Expériences 031, 037 et 038 176

Tableau 27. Degré de polymérisation des résidus cellulosiques; liquéfaction fractionnée 184

Tableau 28. Pourcentage de conversion en sucres réducteurs (base: potentiel de sucres réducteurs SR) et pourcentage de conversion en glucose (base: potentiel de glucose) 193

Tableau 29. Degré de polymérisation de la cellulose résiduelle (DP) 201

CONCLUSION

L'approche de prétraitement organo-solvolytique suivie de travail thermo-mécanique (avec une vanne d'homogénéisation) sur une suspension de farine de bois permet de préparer des suspensions concentrées de 20 à 32% en poids adaptées au pompage sous pression (15 MPa).

L'introduction en continu de bois frais en farine au système se fait par un système à vis de compression et par une pompe à vis à pression. Le premier système permet des alimentations concentrées (25-50%), mais nécessite des raffinements pour être opérable sous pression, alors que le deuxième alimente contre pression (3,4 kPa), mais limite les concentrations de bois à 10-14%.

Les deux solvants modèles (créosote et éthylène glycol) employés ont permis de montrer que les mécanismes de liquéfaction à 320-350°C ne sont pas purement pyrolytiques, des mécanismes solvolytiques (interaction solvant-substrat) étant aussi important, par exemple, l'éthylène glycol permet de retarder la formation de carbone solide "char" laissant intact un surprenant résidu cellulosique à 320-350°C, alors que le créosote favorise les mécanismes de pyrolyse.

Les rendements en huile de 50-80% obtenus sont parmi les plus élevés jamais rapportés, la gamme des 70-80% étant typique du solvant créosote. Les gaz et l'eau pyrolytique produits sont faibles, respectivement 2-6% et 10 à 15%. Ces huiles sont aussi fortement oxygénées contenant entre 17 et 24% d'oxygène, à haut poids moléculaire, majoritairement de

nature bi et polyphénolique. Des valorisations ultérieures de ces huiles sont donc nécessaires pour qu'elles soient de même qualité que les huiles pétrolières.

Mettant à profit les capacités de stabilisation de la chaîne cellulosique de l'éthyène glycol, la technique du procédé UDES-S permet de séparer et de récupérer les trois constituants du bois à 220°C. Toute la cellulose du bois est récupérée sous forme solide alors que 85% de la lignine et que 50-60% des hémicelluloses sont récupéres. Les produits obtenus sont "purs", c'est-à-dire, très peu contaminés les uns par les autres ainsi que très peu dégradés ou transformés chimiquement. Ainsi, la valorisation de ces produits en carburants liquides ou vers la chimie fine par les voies de transformation thermo-chimique ou biotechnologique sont ouvertes. Des essais ont été conduits sur la cellulose récupérée et ont montré des digestibilités enzymatiques totales après 48 hres. Ainsi, toute la cellulose du bois, peut être transformée en monomères (88-91% du glucose), lesquels après fermentation, donnent l'éthanol.

Par cette approche de fractionnement de la biomasse un bon contrôle des produits obtenus peut être réalisé. Cette approche permet d'établir une stratégie de co-produits où la voie de carburants liquides peut être maintenue tout en ayant la possibilité d'intégrer d'autres produits à plus haute valeur ajoutée que les carburants.

RECOMMANDATIONS

Les principales recommandations peuvent se résumer ainsi:

Ce projet a permis de minimiser l'utilisation de l'énergie de même que les dimensions des réacteurs grâce au développement de technologies conduisant à la préparation de suspensions concentrées ce qui n'avait jamais été fait auparavant en milieu organo-solvolytique, un milieu propice aux hauts rendements en huile.

R.1 - Dans le but de continuer le développement de ce procédé continu en milieu organique, il sera nécessaire de développer la faisabilité d'une stratégie de recyclage de solvants: utilisation de solvants qui se séparent de l'huile dérivée du bois ou utilisation de l'huile dérivée du bois comme un tout, et de voir l'influence de ce paramètre sur l'opération (viscosité de la suspension) et le rendement des produits.

R.2 - L'opération continue du système est présentement possible avec une pompe à vis à pression introduisant le bois frais en continu. L'alimenteur à vis de compression ne permet pas l'opération continue de l'unité parce qu'il n'est pas capable d'introduire le bois frais contre la pression (0.5-3 MPa) dans l'autoclave développée par les solvants organiques normalement employés.

Des développements technologiques sur cet alimenteur seront donc nécessaires. Cet alimenteur a l'avantage par rapport à la pompe à vis de garder la possibilité de préparer des suspensions concentrées.

R.3 - L'huile obtenue est fortement oxygénée et est généralement comparable à de l'huile no. 6. Pour obtenir des carburants liquides de plus haute valeur ajoutée (gasoline, diésel) des phases d'hydrocrakage et d'hydrogénation seront nécessaires. Cela constitue un projet de recherche en soi.

R.4 - L'approche de liquéfaction fractionnée en milieu organique ouvre la porte à une gamme de co-produits incluant des carburants liquides à partir de

chacun des constituants du bois. Choisir les co-produits les plus intéressants et aller de l'avant dans leur purification et application ultérieures est un objectif à atteindre dans des études à développer lors des nouvelles phases de cette approche.

R.5 - Dans l'approche de liquéfaction fractionnée, la température ainsi que le type de solvant peuvent influencer la nature des constituants fractionnés, (i.e., leur dégradation). Ainsi, les projets de valorisation des constituants du bois en co-produits doivent tenir compte de cette interrelation entre solvant-substrat.

R.6 - Dans le procédé de récupération des constituants du bois les bilans sur la cellulose et la lignine sont bien contrôlés alors qu'ils sont moins bons pour les hémicelluloses, ce constituant souffrant justement du plus faible taux de récupération. Une amélioration du bilan sur ce constituant pourrait déterminer si sa faible récupération provient d'une limitation expérimentale ou d'une caractéristique cinétique.

R.7 - L'utilisation de différents solvants qui augmenteraient la solubilisation simultanée des hémicelluloses et de la lignine et éventuellement leur récupération est un paramètre important dans l'amélioration du procédé.

R.8 - Des technologies de séparation des produits issus du fractionnement devront être développées et mises en application.

REFERENCES

1. Anon, (1980), ASTM Standard D-1795, Standard Test Method for Intrinsic Viscosity of Cellulose.

2. Appel, H.R., Y.C. Fu, E.G. Illig, F.W. Steffgen and R.D. Miller (1975), "Conversion of Cellulosic Wastes to Oil", Bureau of Mines, RI 8013, 27 p.

3. April, G.C. (1983), "Chemicals from Wood by Organic Solvent Delignification", National Technical Information Service, U.S., 125 p.

4. Björnbom, P. (1982), "The Swedish Liquefaction Project", Specialists Meeting on Biomass Liquefaction, Proceedings of a Meeting Held at Saskatoon, Canada, pp. 126-142.

5. Boocock, D.G.B., D. Mackay, M. McPharson, S. Nadeau and R. Thurier (1979), "Direct Liquefaction of Hybrid Poplar Wood to Liquid and Gaseous Fuels", The Canadian Journal of Chemical Engineering, Vol. 57, p. 98-101.

6. Bouchard, J., S. Léger, E. Chornet and R.P. Overend (1986), "Quantification of Residual Polymeric Families Present in Thermo-Mechanical and Chemically Pretreated Lignocellulosics via Thermal Analysis", Biomass (sous presse).

7. Brown, D.B. (October 1978), "Method and Apparatus for Conveying Particulate Material", U.S. Patent, No. 4 119 025.

8. Brown, D.B. (February 1980), "Apparatus for Conveying Particulate Material", U.S. Patent, No. 4186658.

9. Capek-Ménard, E. (1986), "Hydrolyse enzymatique des substrats dérivés des traitements thermo-mécaniques en phase aqueuse et solvolytique: les procédés UDES-S et FSH, Thèse de maîtrise en Environnement, Université de Sherbrooke.

10. Chornet, E., R.P. Overend, D. Eugène, M. Heitz and M. Rubio (September 1983), Liquefaction of Poplar: the UdS Process Development Unit and Initial Product Characterization. Proceedings of Third Liquefaction Specialists Meeting, Sherbrooke, Québec, Canada (in press).

11. Chornet, E., D. Eugène and R.P. Overend (1985), "Fluidodynamic Effect in the Fractional Solubilization of Biomass Leading to Liquefaction" in Fondamentals of Thermochemical Biomass Conversion, R.P. Overend, T.A. Milne, L.K. Mudge, London and New York, p. 839-848.

12. Chornet, E., Overend, R.P. (1986), "Liquid Fuels from Lignocellulosics", Chapitre de Biomass Energy, John Wiley and Sons (séries sur "The World Energy Options, à paraître en 1986).

13. Davis, H.G. (June 1983), Direct Liquefaction of Biomass Final Report and Summary of Effort 1977-1983, Prepared for the U.S. Department of Energy; Technical Information Department, Lawrence Berkeley Laboratory, University of California, Berkeley, 92 p.

14. Eager, R.L., J.F. Mathews and J.M. Pepper (1983), "Continuous Reactor for the Liquefaction of Aspen", Comptes rendus de l'atelier de travail sur la liquéfaction de la biomasse, Sherbrooke, Québec, Canada, p. 11-18.

15. Ergun, S. (February 1980), "Biomass Liquefaction Efforts in the United States", Lawrence Berkeley Laboratory, 10456, 20 p.

16. Farcasiu, M. (January 1977), "Fractionation and Structural Characterisation of Coal Liquids", Fuel, Vol. 56, 9-14.

17. Fengel, D., Wegener, G. (1984), Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions, Walter de Gruyter, 613 p.

18. Figueroa, C., L.L. Schaleger, H.G. Davis (1982), "LBL Continuous Bench-Scale Liquefaction Unit, Operations and Results", LBL-13709 (submitted for the 6th Annual Conference on Energy from Biomass Wastes VI, Lake Buena Vista, Fl, January 25-29, 1982), 17 p.

19. Gohen, D.W. (1966), "Hydrogenation of Lignin by the Noguchi Process", Ch. 14, Lignin Structure and Reactions, adv in chem. serie 59, p. 205-225.

20. Goring, D.A.I. (December 1963), "Thermal Softening of Lignin, Hemicellulose and Cellulose", Pulp and Paper Mag. Canada, Vol. 64, No. 12, 517-527.

21. Hansen, S.M., April G.C. (1980), "Chemical Feedstocks from Wood: Aqueous Organic Alcohol Treatment", Symposium on Structure and Reactivity of Coal and Char, Fuels from Biomass, ACS Meeting, San Francisco, California, p. 319-326.

22. Herrick, Franklin W., (1983), "Microfibrillated Cellulose, a New Cellulose Product: Properties, Uses, and Commercial Potential", Journal of Applied Polymer Science: Applied Polymer Symposium 37, p. 815-827.

23. Howard, J. (1985), "Biomass Liquefaction: Contralized Analysis", Semi-annual Report to May 1985, Chemical Technology, B.C. Research, Vancouver, B.C.

24. Jelinek, Z.K., (1970), Particle Size Analysis, John Wiley, New York, p. 16.

25. Kleinert, T.N. (August 1974), "Organosolv Pulping with Aqueous Alcohol", TAPPI, Vol. 57, No. 8, 99-102.

26. Ladisch, M.R., M.C. Flickinger and G.T. Tsao (1979), "Fuels and Chemicals from Biomass", Energy, Vol. 4, p. 263-275.

27. Murphy, N.F. (December 1958), "Hydrogenolysis of Sugars", Bulletin of the Virginia Polytechnic Institute, Engineering Experiment Station Series No. 129, p. 3-5.

28. Rees, L.H. (May 1974), "Evaluating Homogenizers for Chemical Processing", Chemical Engineering, p. 86-92.

29. Roy, C., B. de Caumia, P. Plante and H. Mĕnard (January 1983), "Production of Liquids from Biomass by Vacuum Pyrolysis - Development of Data Base for Continuous Process", Symposium Papers: Energy from Biomass and Wastes VII, Lake Buena Vista, Florida, p. 1147-1170.

30. Savard, J. et al, (1954), "Analyse chimique des bois tropicaux", Publication no. 5, Centre technique forestier tropical, Nogent-sur-Marne, France, p. 68.

31. Sharkov, V.I., (August 1963), "Production of Polyhydric Alcools from Wood Polysaccharides", Angewandte Chemie International Edition, V. 2, No. 8, 406-407.

32. Sjöstrom, E. (1981), Wood Chemistry, Fondamentals and Applications, Academic Press, New York, London, 223 p.

33. Van Krevelen, D.W. (1976), Properties of Polymers, their Estimation and Correlation with Structure, Elsevier Scientific Publishing Company, New York, p. 125.

34. Vasilakos, N.P., Austgen, D.M. (1985), "Hydrogen-Donor Solvents in Biomass Liquefaction", Ind. Eng. Chem. Process, Des. Dev., Vol. 24, 304-311.

35. Wayman, M. (1980), "Alcohol from Cellulosics: the Auto-hydrolysis-extraction Process" Proceeding of IV International Symposium on Alcohol Fuels Technology, Guaruja, Brazil, p. 79-87.

36. Wenzl, H.F.J. (1970), The Chemical Technology of Wood, Academic press, New York and London, 684 p.

37. White, D.H., A. Homaidan, M. Chehab, N.R. Schott, D. Wolf and A. Lezzar (October 1981), "Modified Extruder for Feeding Fine-ground Cellulosics Slurries to Pressure Systems", Proceedings of the 13th Biomass Thermochemical Conversion Contractor's Meeting, Carlington, Virginia, p. 576-645.

38. Yan, T.Y. (1980), "Liquefaction of Wood and Paper", Hydrocarbon Technology Environment, Alternate Energy Sources IV, Vol. 6, ed. T. Nigat Veziroglu, Ann Arbor Science, p. 79-102.

39 Yu, S.M. (June 1982), Solvolytic Liquefaction of Wood under Mild Conditions, Ph.D. Thesis, University of California, Berkeley, 161 p.

APPENDICE A

ÉTUDE D'AGITATION SUR LE PRÉCHAUFFEUR DU PROCÉDÉ DE LIQUÉFACTION DU BOIS

1. Introduction

1.1 Contexte de l'étude

À l'hiver 84, plusieurs problèmes de pompage de la suspension de bois dans la section préchauffeur ont eu lieu et ce, pour diverses raisons. Nous avons voulu cerner une des causes les plus probables, c'est-à-dire, le système d'agitation de la suspension. Nous croyions qu'une mauvaise homogénéisation au préchauffeur pouvait être principalement responsable des problèmes d'obstruction des lignes de recirculation.

1.2 Méthode employée

Cela nous a amené à cerner la qualité de l'agitaion dans le préchauffeur en construisant sa parfaite réplique en "plexiglass", matériel transparent, dans laquelle est inséré l'agitateur. Ainsi, il nous serait possible de visualiser les courant de circulation et de voir alors la qualité de l'homogénéisation. Il serait aussi possible d'apporter des changements à l'agitateur si nécessaire puisqu'ils seraient directement applicables au système réel de mêmes dimensions.

Cette étude nous a effectivement montré l'importance de construire un nouvel agitateur, ce qui fut fait. La suite de ce rapport va s'efforcer de montrer le comment et le pourquoi du design final de l'agitateur.

Nous verrons quel était l'ancien système d'agitation et comment les différents essais faits sur ce système nous ont conduit au design d'agitateur final.

2. Description de l'ancien système d'agitation

2.1 Courants de circulation de la suspension

Tel qu'indiqué à la Figure 1, il ne devrait pas y avoir de sédimentation des particules de bois au fond de l'autoclave grâce à la poussée du fluide sur le fond de celle-ci, entraînant les particules dans son mouvement du bas vers le haut*. De cette façon, le mélange devrait être homogène sur toute la hauteur de l'autoclave. Nous verrons plus loin que cette hypothèse de mélange homogène n'est pas tout à fait correcte, principalement à cause de la nature fibreuse des particules en suspension.

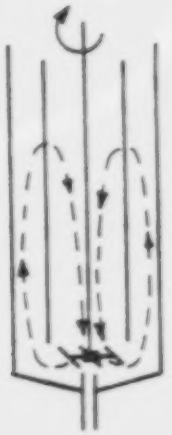


Figure 1. Courant de circulation anticipé

* McCabe M.D. Smith, Unit Operations of Chemical Engineering.

2.2 Description physique détaillée

La figure 2 nous montre une vue de coupe du système d'agitation avant modifications. Les principales caractéritiques du système sont les suivantes:

- Réservoir à fond conique 15,2 cm de diamètre par 69 cm de haut.
- Axe central guidé par deux tiges adjacentes servant aussi de chicanes.
- Deux hélices turbines (6 pales, inclinées à 45°) distantes l'une de l'autre de 51 cm environ.

  Un moteur DC à vitesse contrôlable peut faire varier la rotation des hélices entre 0 et 730 RPM.
- Le niveau de liquide se situe aux environs de l'hélice du haut durant l'opération.

3. Étapes de design

3.1 Introduction

Tous les essais d'agitation ont été effectués à température ambiante en employant de l'eau et de la farine de bois. Ces essais permettaient de tester l'agitation en place, à réussir un mélange homogène et sinon, d'apporter les changements nécessaires.

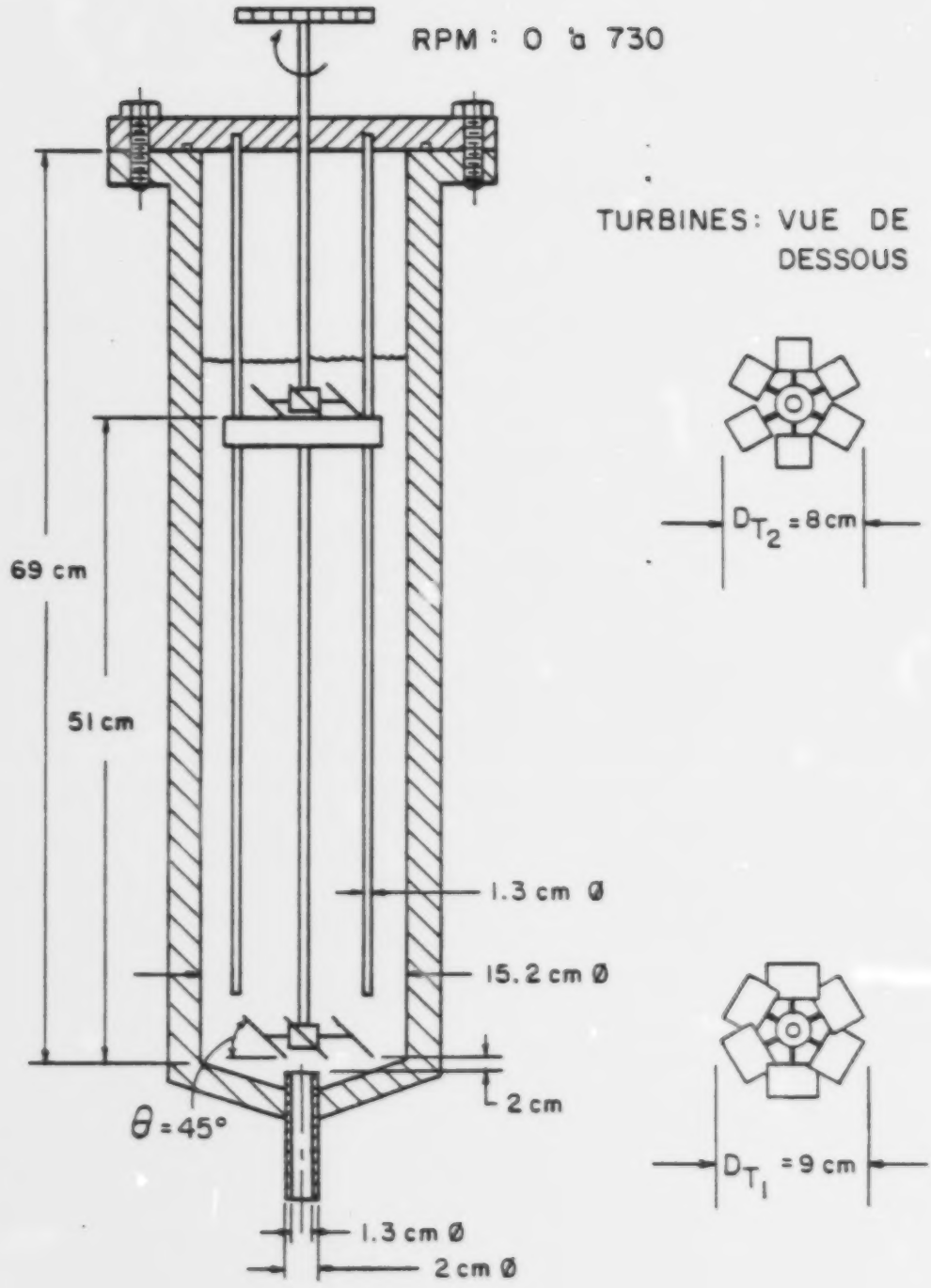
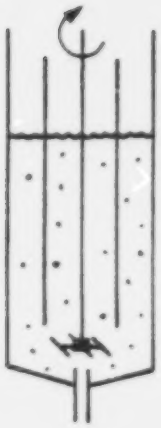


Figure 2. Système d'agitation avant modifications

3.2 Essais avec les hélices turbines

A.1 - Concentration: ≈ 0,5%

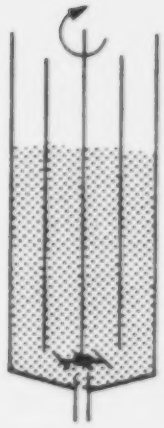
- Vitesse (RPM): faible



Très facile de maintenir les particules en suspension

A.2 - Concentration: ≈ 18%

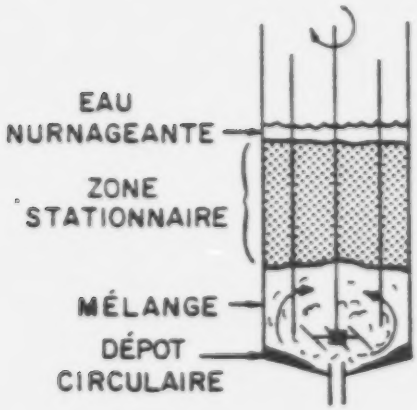
- Vitesse (RPM): 0 à 730



Rien ne bouge!

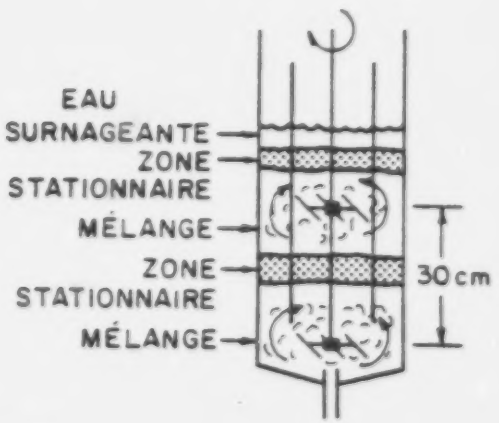
A.3 - Concentration: ≈ 12%

- Vitesse (RPM): 0 à 730



A.4 - Concentration: ≈ 10%

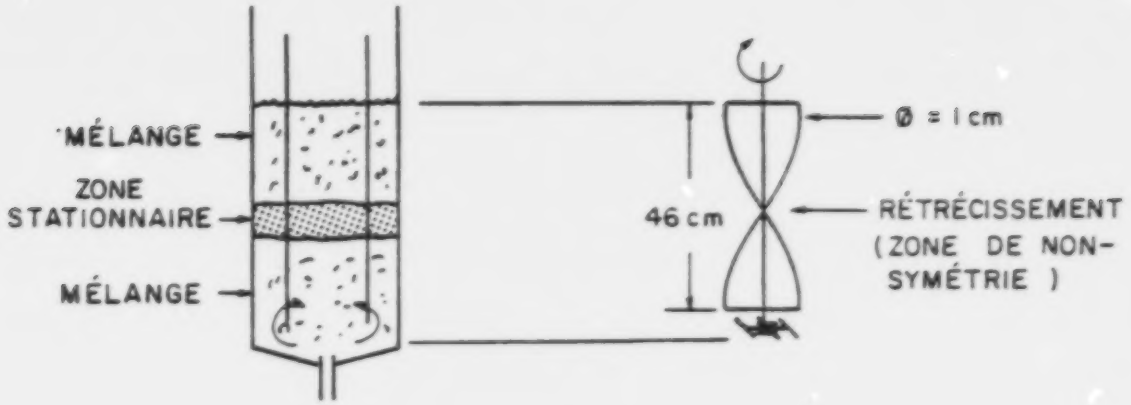
- Vitesse (RPM): 580



3.3 Essai avec une hélice "hélicoïdale"

B.1 - Concentration: ≈ 17,0%

- Vitesse (RPM): 580



3.4 Traitement des étapes de design

La première série de tests (A.1 à A.3) a été faite de façon simple, c'est-à-dire en utilisant seulement l'hélice du bas avec un niveau de suspension situé à la demi-hauteur du réservoir.

Le mélange d'une suspension de faible concentration (Figure A.1) se fait très bien. Par contre, lorsqu'une concentration très forte est utilisée (Figure A.2), aucun mélange ni même d'agitation n'a pu être obtenu. À ce moment, le liquide est manquant entre les particules de bois. Ces dernières se soutiennent l'une l'autre et ne sont plus "lubrifiées" entre elles. Les principes traditionnels d'agitation qui consistent à homogénéiser des particules dans une fluide n'existent plus.

Le prochain essai (Figure A.3) a consisté à agiter une solution moins concentrée ressemblant davantage au type de suspension qui doit exister dans le préchauffeur en opération normale (220°C, concentration initiale 20%). Une bonne partie de la suspension réussit à être agitée. La force de remontée du fluide n'est pas suffisante pour défaire l'amalgame fibreux quasiment sédimenté en tête du réservoir.

Pour défaire cette zone stationnaire, la deuxième hélice fut utilisée (Figure A.4). Même avec une concentration légèrement plus faible (10%), la zone stationnaire ne fut pas mise complètement en mouvement, le degré de mélange de cette zone étant quelque peu fonction de la vitesse d'agitation pour une hauteur fixe d'hélice.

Notre système d'agitation n'était donc pas adapté à la nature de la suspension traitée plutôt fibreuse et non fluide. Afin d'agiter tous les endroits de la suspension, une hélice "délocalisée" de type hélicoïdale à trois dimensions a été conçue (Figure B.1). Elle fut fabriquée de tiges d'acier formant un diamètre d'hélice de 9 cm. Même avec une concentration plus forte que celle que l'on pourrait retrouver sous des conditions normales d'opération au préchauffeur, l'hélice fournit un bon mélange, laissant une petite partie stationnaire au centre du réservoir principalement due à un rétrécissement du diamètre hélicoïdal à cet endroit. Cet essai d'hélice nous a alors conduit au design final.

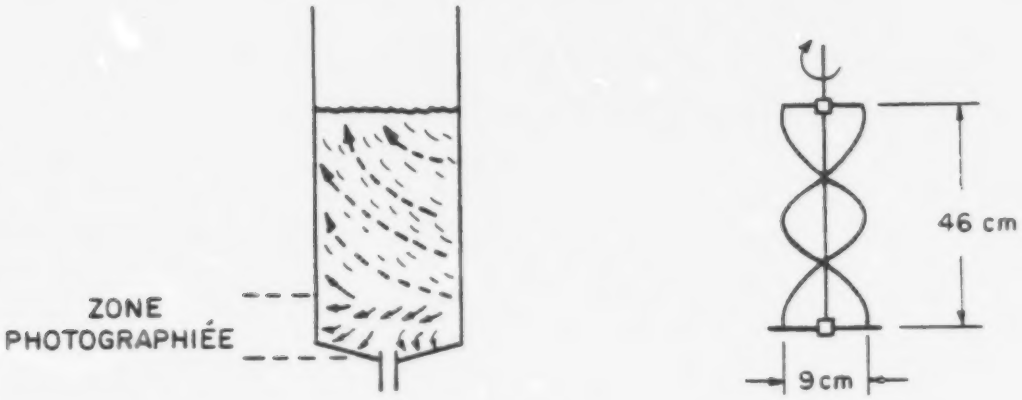
4. Description du nouveau système d'agitation

4.1 Courants de circulation de la suspension

C.1 - Concentration: 14%

- Vitesse (RPM): 580

(chicanes enelvées)



Toute la suspension est bien mélangée.

La circulation de la suspension dans l'autoclave transparent est indiquée à la Figure C.1. Les courants de circulation se font du bas vers le haut près des parois. Cela laisse supposer qu'il y a une circulation au centre de l'axe du haut vers le bas. La suspension est agitée dans sa totalité. Il n'y a pas de sédimentation au fond de l'autoclave, cette partie étant agitée grâce à un mouvement du haut vers le bas. Deux petites pales ont été ajoutées au bas de l'hélice pour favoriser ce mouvement.

4.2 Description physique détaillée

La figure 3 montre une vue de coupe du système d'agitation après modifications.

Les modifications apportées à l'ancien système d'agitation ont porté sur l'hélice et les chicanes. Les chicanes ont été enlevées sauf une petite partie près de la tête de l'autoclave qui sert à garder l'alignement de l'axe central d'agitation. Ces chicanes ont été enlevées parce que les particules de bois venaient se coincer entre les chicanes et les parois de l'autoclave, laissant ces parties non agitées. Ces zones mortes n'existent plus maintenant que les chicanes ont été enlevées.

L'agitateur a une hélice de 46 cm de haut par 9 cm de diamètre externe. Cette nouvelle hélice fait maintenant un tour complet autour de l'axe central. Les tiges cylindriques qui faisaient partie de l'ancienne hélice ont été remplacées par des lames d'acier inoxydable rectangulaires de 1,3 cm de large (0,3 cm d'épais). Ces lames offrent une plus grande surface de contact avec la "slurry" permettant une meilleure agitation. Ces pales sont inclinées à 45° environ poussant la suspension vers le bas. Ce mouvement de la suspension vers le bas est aussi associé à un mouvement de la suspension vers le haut comme vu précédemment.

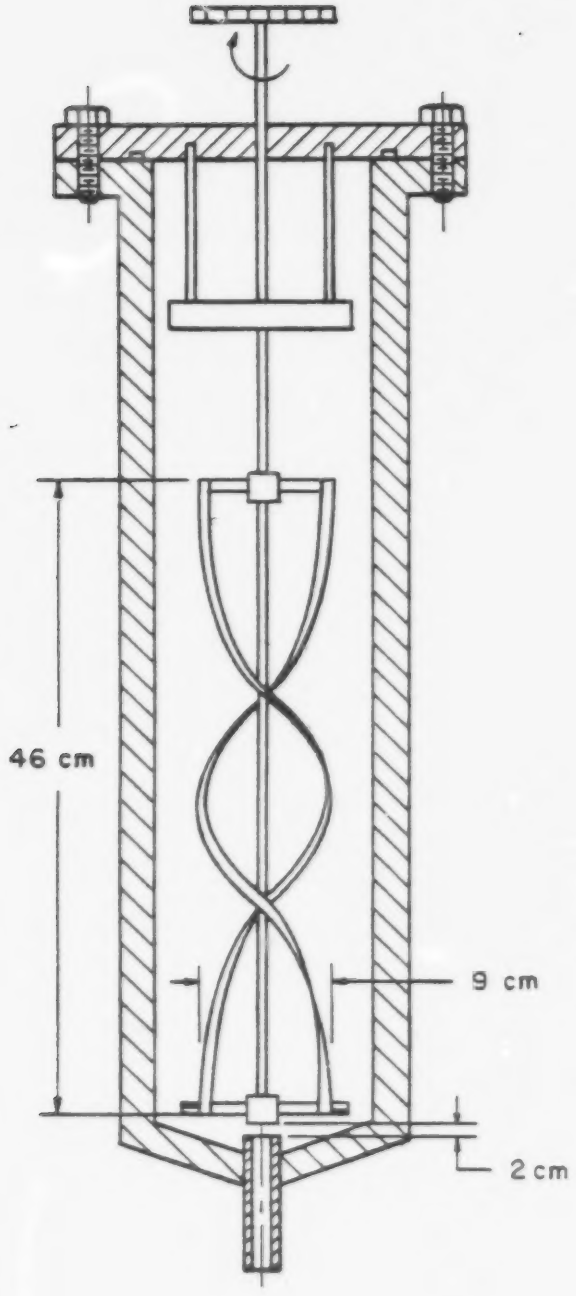


Figure 3. Nouveau système d'agitation

5. Conclusion

Avec ce nouveau design d'agitateur "délocalisé" une des causes de l'obstruction des lignes apparaît éliminée. Si le phénomène se reproduit il faudra trouver des causes autres que celles-ci, c'est-à-dire, autre qu'une mauvaise homogénéisation au préchauffeur. Ainsi, la capacité de pomper une slurry concentrée est probablement augmentée.

De plus, une qualité d'agitation uniforme comme celle que nous avons maintenant nous permet d'augmenter le sérieux des études qui peuvent être faites sur ce système, en ce sens que les échantillons recueillis dans la ligne de recirculation sont bien représentatifs de la concentration (c'est-à-dire de la dissolution) dans le préchauffeur.

APPENDICE B

MORPHOLOGIE DES PARTICULES APRÈS TRAITEMENT THERMO-MÉCANO-CHIMIQUE (TMC)

Introduction

L'analyse morphologique des particules sera basée sur différents indices de sévérité de traitement: particule, fibre, courbures, surfaces, voiles, stries, crête et craquelures, dont la définition sera donnée ultérieurement. Tous les échantillons seront rigoureusement inventoriés avec ces indices. Cet inventaire servira de matériel de base pour conclure sur la sévérité du traitement.

1. Définitions

- Particules: De forme non-longiligne, c'est-à-dire de ratio longueur sur diamètre inférieur à 3.

  Dans un contexte, se réfère aux particules avant leur défibration, c'est-à-dire que leur diamètre est beaucoup plus large que celui d'une fibre, mais non leur longueur.

  Dans un autre contexte, se réfère aux particules de diamètre identique à une fibre, mais de longueur très diminuée.

- Fibres: Particules dont le ratio longueur sur diamètre est supérieur à 3. Une autre façon de décrire les cellules du bois.

- Courbures: Se dit des fibres qui ne sont pas droites dans le sens de leur longueur, elles sont courbées, tordues, pliées.

- Surface : Concave/convexe. Se dit de la partie bombée (convexe) et de la partie creuse (concave) d'une fibre d'une particule.

- Voile : Matériel plane, très mince, de forme quelconque (non allongée), adjacent aux fibres, reposant sur le support (le filtre millipore). Il peut être de type lisse, légèrement plissé ou de type "tricoté" où l'on voit des fibrilles s'entrecroiser.

- Strie : Rugosité longiforme mince, en surface, dans le sens de la fibre, rapprochée, ordonnée, parallèle.

- Crête : Plis sur la surface (principalement sur la surface convexe) plus ou moins nombreux, plus ou moins orientés dans le sens de la fibre, plus ou moins larges ou surélevés.

- Craquelure: Fragment de diverses formes à la surface d'une fibre.

2. Préparation des échantillons

2.1 Protocole

Les particules de bois ont été conservées dans le milieu réactionnel liquide à température de la pièce. Par filtration on sépare le solide du liquide, puis avec de l'éthanol (95%) on extrait tout matériel à la surface du solide par passage successif de l'éthanol sur le filtre. Les particules sont ensuite conservées dans un pot avec de l'éthanol (95%). Une très petite quantité de particules est ainsi conservée, soit environ 1 g. Par la suite, une partie de cet échantillon (conservé dans l'éthanol) est diluée entre 10 et 100 fois dans de l'eau distillée. Finalement, environ 100 ml. de cette dilution est passée sous filtre millipore (diamètre 0,45 µm) où alors se fixent les particules de bois sur la surface du filtre. Cet échantillon sera ensuite observé au microscope électronique à balayage. La phase finale de préparation des échantillons est faite par l'opérateur du microscope où les particules sont définitivement séchées sous vide pour ensuite être recouvertes d'une mince couche d'or.

2.2 Essais de liophilisation

Les particules, avant d'être fixées sur filtre, sont conservées dans le liquide réactionnel. Ceci permet de garder la phase solide gonflée. Une fois les particules de bois extraites, elles étaient séchées sous étuves à 60°C pour fin de bilan de masse. Il était suspecté que le séchange pouvait provoquer un rétrécissement de la particule et donc empêcher de voir l'ouverture du réseau fibrillaire caractéristique du travail mécanique sur la fibre.

Des échantillons furent préparés en faisant un séchange par liophilisation: expérience 016-(L): (L) liophilisée. En espérant que le séchage sous forme solide du solvant qui entoure les particules garderait intacte la structure des fibres. Les essais de liophilisation n'ont pas montré que l'on était capable de voir des choses vraiment différentes du matériel non-liophilisé, alors on en conclu que la liophilisation n'est pas une étape nécessaire pour voir l'effet du travail TMC sur la structure des fibres de bois. De plus, les particules liophilisées se fixent très mal sur filtre et constituent un handicap pour la préparation correcte, répétitive d'un échantillon. Les photographies donnent souvent du matériel flou (photos: 16-05 Poudre L) où il est difficile d'aller à plus fort grossissement (2000X - 4000X). Le matériel directement liophilisé sur filtre (ce qui constitue la majeure partie des échantillons, l'autre étant classé comme poudre liophilisée) n'est pas vraiment liophilisé puisque le solvant a le temps de se réchauffer suffisamment pour ne pas être solide au moment de son évaporation.

3. Broyage du bois

Le broyage des copeaux de bois en poudre induit des particules et des fibres très peu altérées, alors que le traitement TMC induit des changements morphologiques notables.

4. Altération de la paroi de la fibre

4.1 Voiles

Si on considère que:

- la dilution est à peu près la même pour tous les échantillons, c'est-à-dire que le nombre de particules observées est à peu près le même pour tous les échantillons;
- les voiles ne sont pas des artéfacts (puisqu'on les retrouve nombreux et sur de nombreux échantillons indépendants);
- les voiles originent de la surface des fibres et peuvent donc être considérées comme un signe de l'altération de cette dernière.

On peut porter les conclusions suivantes:

- Il faut fournir beaucoup plus de travail mécanique pour altérer la paroi d'une fibre que pour défibrer. L'expérience 016 (216°C) indique qu'il faut un gradient de pression d'environ 26 MPa pour noter la présence de voiles.
- Pour altérer la surface, on peut diminuer le ΔP, mais comme dans le cas de la défibration, on doit compenser en augmentant la température: exp. 014: 250-8°C, 16,5 MPa.
- On retrouve la présence de "voiles" dans l'expérience 019, alors que la température et la pression sont modérées (218,5°C, 18 MPa). Cette expérience a deux différences par rapport aux expériences qui n'ont pas de voiles: le gradient de pression est légèrement plus élevé (1,5 - 3,0 MPa de plus), mais surtout la concentration est beaucoup plus faible. Si on retrouvait, au hasard, des voiles dans les expériences où le ΔP est légèrement plus faible, cela pourrait indiquer que l'on est près du

seuil où l'altération des fibres se produit, comme ce n'est pas le cas, il est peu probable que cette légère hausse de ΔP soit alors suffisante pour induire des effets à la surface de la fibre. L'explication se porte alors sur la concentration et l'importance de l'hydrodynamique des fibres en suspension. On peut penser qu'une concentration faible de particules (4% poids/poids) permet à une quantité de solvant de se retrouver entre les fibres, de jouer un rôle de lubrification, et ainsi favoriser la mobilité des particules les unes par rapport aux autres. L'effet ultime en serait un d'auto-abrasion des fibres expliquant la présence de voiles même pour ces conditions moyennes de traitement de l'expérience 019.

4.2 Crêtes/stries

L'observation systématique de la nature des crêtes vient corroborer ce que la présence de "voiles" avait permis de conclure pour les expériences 016, 014. Les crêtes sont légèrement plus prononcées et plus grosses après le travail mécanique des expériences 016 et 014 que pour les autres expériences. L'expérience 019, où l'on retrouve des voiles, présente des crêtes non grossies. Cela infirme l'argumentation dite plus haut. Toutefois, cette expérience semble être unique, de par la présence de voiles, comme on l'a vu plus haut, et de par la présence, dans ce cas-ci de stries transversales.

4.3 Plis/courbures

L'observation sur les plis et les courbures vient aussi supporter les conclusions précédentes, c'est-à-dire que l'altération de la fibre est plus prononcée pour les expériences 014 et 016. On note que les particules sont plus courbées et plus pliées localement dans les expériences 014 et 016 que dans l'expérience avec de faibles conditions soit 017. L'échantillon de l'expérience 015 (faibles conditions) ne contient pas assez de fibres pour conclure quoi que ce soit. On ne peut classer les expériences à conditions moyennes de traitements, 018 et 019, par rapport à des conditions faibles, par exemple (017), parce que dans un cas 018, il y a trop peu de particules et dans l'autre, 019, la différence est peu notable.

Les fibres de la cellulose "Tembec" ont des plis et courbures beaucoup plus prononcées que celles du bois. Ces fibres sont en général plus tordues ayant plus de plis comme nous le montre les expériences 011 et 012. Ces fibres sont plus longues et peuvent donc plus facilement se plier. Ces fibres ont subi un traitement de purification, ce qui les rend peut-être aussi plus flexibles. Physiquement, on reconnaît cette tendance des fibres à se courber assez facilement: lorsqu'une suspension diluée (2% en poids) est agitée, les fibres se tiennent en boules sphériques. Les fibres doivent éventuellement se courber pour former des crochets et montrer cette forme de "boule de ouate".

4.4 Concavité/convexité

Sur à peu près tous les échantillons on note des fibres à partie concave et convexe. Sur certaines fibres, des parties de parois entières sont effondrées dans le lumen ou encore y sont arrachées. La photographie 018 qui représente le bois à la sortie du broyeur n'est pas assez explicite pour nous dire si cet effondrement est dû principalement au broyage ou à l'action thermo-mécanique-chimique.

4.5 Craquelures et fragments

Souvent reconnus comme des plaques à bouts fragmentés recouvrant la surface des fibres, caractéristiques des fibres qui ont chauffé en présence de solvant. Exemple: 018-PD, 018-PD gonflé. La forme désordonnée des rugosités peut aussi donner cet impression de fragments en surface (ex. 014-05).

5. Sortie réacteur

5.1 Tailles des particules

Pour toutes les expériences, la longueur des fibres a diminué, les expériences 011 et 018 montrent les changements les plus importants. Les températures de réaction de ces dernières sont les plus élevées, montrant l'importance de la température sur la casse des fibres. L'expérience 019 ne montre pas de changements de taille aussi importants, alors que la température de réaction est même légèrement plus élevée. Comme les fibres sont raccourcies, on peut se demander comment cela se produit. Ces petites

fibres viendraient de la segmentation des plus grandes, les cassures se faisant dans les plis et les courbures des fibres. Ainsi les expériences 014 et 016 devraient montrer les fibres les plus raccourcies et ce n'est pas le cas. Il faut alors un seuil minimum de température pour que cela se produise et ce seuil semble être autour de 340°C (pour un prétraitement thermo-mécano-chimique d'environ 220°C, 16,5 MPa). L'expérience 012 avec la cellulose Tembec ne montre pas une réduction significative de la taille des particules à 320°C de réaction alors que les fibres prétraitées étaient aussi pliées que 011. Cela vient aussi supporter le fait qu'il faut un seuil minimum de température avant que les fibres ne se cassent. L'expérience 019 semble encore une fois faire bande à part. Les conditions de prétraitement et de température au réacteur approprié sont réunies, mais l'effet de diminution de la taille des particules ne se produit pas. Peut-être l'hydrodynamique des fibres durant le prétraitement permet de ne pas induire des points de ruptures aussi importants le long de la fibre? Peut-être la diminution du nombre de passes de 3 par rapport aux autres expériences est un facteur suffisant? Ou encore peut-être l'hypothèse des cassures dans les courbures n'est pas la seule.

5.2 Voiles

On retrouve des voiles dans toutes les expériences sauf 011 et 012 les expériences avec la cellulose Tembec. Il semble donc que peu importe le prétraitement thermo-mécano-chimique que les fibres ont préalablement subi, sous ces conditions de température, on altère la surface de la fibre. Les expériences 011 et 012 ne suivant pas cette règle peut-être parce que les concentrations de départ de fibres en solution étaient trop faibles (2%) pour que l'on puisse voir des "voiles".

5.3 Rugosités

Les expériences 011 et 018 montrent une surface lisse sur toute la fibre. Cette apparence existe aussi pour 019, mais est moins importante parce que des stries transversales apparaissent aussi sur la fibre. Pour les autres expériences, on retrouve généralement des particules à surface rugueuse.

C'est comme si, pour les expériences 011 et 018, les particules solides avaient fondu sans se pyrolyser, laissant des particules à surface lisse. Ce phénomène qui est un début de plasticité semble se produire à partir de 340°C et non avant. Ce comportement vient supporter le fait que les fibres diminueraient de longueur, de façon importante, à partir de 340°C seulement. La fonte du matériel affaiblissant davantage les plis dans les fibres, favorisent ainsi leur segmentation en plus petites unités.

6. Fractionnement / Solvolyse / Hydrolyse

Ce type d'expérience donne des morphologies de particules largement différentes de celles obtenues avec l'éthylène glycol (expérience 011 à 019).

6.1 Fractionnement

Le fractionnement (en présence d'eau) altère peu la surface des particules que fut employé un faible gradient de pression (≈ 5,5 MPa) ou un peu plus fort (34,5 MPa). On doit être prudent face à ces conclusions puisqu'elles sont tirées à partir d'une seule expérience, dans laquelle, des particules plus petites que normales furent utilisées.

6.2 Solvolyse

La solvolyse qui suit ce fractionnement engendre des phénomènes morphologiques nouveaux. Les changements morphologiques des particules sont si importants qu'ils correspondraient à des traitements mécaniques encore plus forts que tous ceux employés jusqu'ici. Pourtant, le seul travail mécanique employé est celui de l'agitation. La température est à un niveau faible, niveau de prétraitement. Il existe bien des différences entre cette solvolyse et la solvolyse habituelle. Les deux principales sont les suivantes: les particules ont subi un prétraitement aqueux, puis la solvolyse s'est faite en milieu principalement aqueux avec un peu de solvant organique aux propriétés de gonflement très bonnes, l'éthylène glycol.

6.2.1 Taille des particules

La longueur et le diamètre des particules sont diminués par un facteur 5. Sous ces conditions de température, (200°C), même avec travail mécanique, la longueur des fibres n'est pas diminuée, le diamètre seulement l'est quelque peu. Habituellement, la longueur des particules augmente même, elle ne diminue pas, puisque l'on forme des fibres à partir des particules longues peu nombreuses par rapport aux fibres déjà existantes. À cette étape de solvolyse, se termine aussi la défibration des particules. Les particules ont alors des dimensions très uniformes. On note aussi la présence de particules sphériques en nombre suffisamment grand pour dire qu'il ne s'agit pas d'un artéfact. De plus, le diamètre de ces particules sphériques est beaucoup plus grand en moyenne que le diamètre des autres particules de nature longiligne.

6.2.2 Glu

Les particules sont comme engluées dans une colle qui se répand aussi sur tout le filtre. Les particules sphériques ne sont pas engluées. Cette "colle" impressionne par son épaisseur et sa quantité et n'a rien de comparable aux voiles observées dans les expériences de la série 011 à 019.

On peut tenter d'expliquer ce que l'on observe. Comme on ne retrouve plus de grosses particules et qu'elles ne se solubilisent pas, elles se décomposent donc en plus petits morceaux. Le prétraitement aqueux aurait induit des points de fractures internes (longitudinales et transver-

sales aux particules) lesquels auraient rendu les particules fragiles à ce point que le gonflement de la structure par un solvant organique suffirait à faire éclater les particules. La présence de vapeur d'eau pourrait aussi induire des effets d'éclatement non observés durant le fractionnement.

Les particules sphériques seraient des restants de particules non complètement éclatées par exemple. De cet éclatement, la lignine serait libérée de la fibre, mais ne serait pas solubilisée à cause de la trop grande quantité d'eau. Cette glu pourrait bien être cette lignine non solubilisée ou éventuellement, de la lignine non solubilisée absorbée à la surface de minces feuillets cellulosiques de paroi cellulaire.

6.3 Hydrolyse

L'hydrolyse ne change pas la morphologie des particules, laissant supposer que cette "colle" qui adhère sur les particules vient limiter l'accès des réactifs à la surface de la cellulose.

Tableau: Observation des surfaces des fibres

	Longueur/diamètre courbures	Surface concave/convexe	Crêtes (stries)	Craquelures	Voiles
011-01	200X - plus courte que 011-04 - fibres individuelles seulement rectangulaires droites	200X concave + convexe	200X stries fines, ordonnées dans le sens de la fibre: partie creuse, hors du creux: lisse	—	—
011-04	200X plus longue que 011-01 Fibres individuelles 50X - courbées, courbures de 90° - ≈ 300 µm de long	200X plusieurs fibres concaves	2000X Crêtes moins ordonnées et moins rapprochées que 011-01 partie creuse de la fibre	8000X Partie convexe: lisse et quelques rugosités désordonnées	—
011-05	200X fibres individuelles: - très courtes par rapport à 011-01 et 011-04 - droites, rectangulaires	200X surface plate ou concave	2000X aucune présence de crête ou de stries Matériel fondu?	—	—
012-01	50X - Fibres seulement 200-300 µm de long - Tortillées, plis locaux, courbure forme S	2000X creux 5000X plane	2000X Stries désordonnées adjacentes à une surface lisse sur la fibre	—	—
012-04	50X - Fibres seulement ϕ=100 µm ≈ 300-400 µm de long - Tortillées, pliées, vrillées + courbures	5000X Creux	2000X Crêtes très fines	—	—

Tableau: Observation des surfaces des fibres (suite)

	Longueur/diamètre courbures	Surface concave/convexe	Crêtes (stries)	Craquelures	Voiles
012-05	50X - Fibres seulement 300-400 µm de long - Pliées, tortillées, courbées	200X - Creux - Fibres plates ressemblant à un foulard même	2000X Crêtes assez nombreuses, assez prononcées et désordonnées	—	—
013-02 (millipores)	50X Fibres seulement 200-300 µm pour les plus longues - assez droites	200X Quelques creuses	5000X concaves: - stries très minces - surface lisse	—	—
013-02 (WAT)	200X Fibres seulement 200-300 µm pour les plus longues - légèrement courbées	—	2000X - Stries dans le sens de la fibre - Stries se détachant de la fibre: paquet de microfibrilles?	—	2000X Présence d'un voile sur le filtre: mince pelure de paroi cellulaire détachée puis regr upée sous forme de voile?

Tableau: Observation des surfaces des fibres (suite)

	Longueur/diamètre courbures	Surface (rondeur)	Crêtes (stries)	Craquelures	Voiles
014-01	50X Fibres seulement 100-200 µm - assez droites	200X concave + convexe	2000X (fibre longue & large) crêtes nombreuses, fines, non rectilignes dans le sens de la fibre	5000X (fibre fine) surface lisse	Aucun
014-05	50X Fibres seulement 100-200 µm - cambrées, pliées	200X concave + convexe	2000X convexe: crêtes fines, réparties en toutes directions par rapport à l'axe de la fibre donnant l'impression de fracture	2000X convexe arrangement des plis donnant l'impression de fragmentation	200X voile sur tout le millipore 2000X voile peu microfibrillaire
014-06	50X Fibres seulement 100-150 µm + petites que 014-05 -01 - assez droites	200X Beaucoup de concave	2000X stries dans le 5000X sens de la fibres, petites 5000X autre fibre desséchée) énormes crêtes en surface dans le sens de la fibre		2000X présence de voile peu microfibrillaire (ou à tressage peu évident) plaque épaisse?

Tableau: Observation des surfaces des fibres (suite)

	Longueur/diamètre courbures	Surface (creux ou plein)	Crêtes (stries)	Craquelures	Voiles
015-01	50X Particules + fibres - assez droites	200X concave + convexe 5000X rond, convexe	2000X grosse fibre (en diamètre) ϕ Petites crêtes plus ou moins parallèle au sens de la fibre, peu nombreuses 5000X petite fibre (ϕ) Surface plate	—	—
015-05	50X Particules + fibres 100-200 µm - assez droites	—	2000X petites crêtes, plus nombreuses que 015-01; sens de la fibre	—	5000X "pelures" qui s'enlèvent à la surface de la fibre: origine des "Voiles"
015-06	50 fibres seul. 100-200 µm - assez droites	200X convexe, concave	2000X crêtes prononcées et nombreuses 5000X crêtes similaires existant à la fois sur les petites et les grosses particules	—	200X Présence d'un voile; surface du millipore
016-01	40X Particules + fibres - assez droites	500X concave + convexe	4000X si comparées à 2000X de grossissement, crêtes assez prononcées	—	—

Tableau: Observation des surfaces des fibres (suite)

	Longueur/diamètre courbures	Surface (creux ou plein)	Crêtes (stries)	Craquelures	Voiles
016-05	50X Fibres seulement, 200 µm - pliées localement	500X concave + convexe 500X	2000X crêtes: - nombreuses - assez désordonnées (sens de la fibre) 4000X crêtes assez nombreuses et prononcées	1000X craquelures en surface	500X voile: non lisse, comme tressé de paquets de microfibrilles 500X: on voit les voiles tressés autant: particules liophilisées ou non
016-06	50X fibres seul., 100 µm plus petites que 016-05 - pliées localement, courbées	500 surtout convexes	2000X - Crêtes désordonnées (enlèvement de surface) sur la particule - Paquet de microfibrilles en surface apparent (stries très grosses) désordonnées		5000X voile tissé 5000X voiles lisses: présence de plis Voiles tressés: paquet de microfibrilles "plus ou moins troué"
017-01	50X Particules + fibres assez droites	200X concaves + convexes	2000X crêtes fines, dans le sens de la fibre, adjacentes à des parties lisses	—	—

Tableau: Observation des surfaces des fibres (suite)

	Longueur/diamètre courbures	Surface (creux ou plein)	Crêtes (stries)	Craquelures	Voiles
017-04	50X fibres seulement 200-300 µm assez longues - droites	200X concave + convexe	2000X crêtes peu nombreuses, petites, dans le sens de la fibre	—	—
017-05	50X fibres assez longues pour sortie Réacteur 200-300 µm - assez droites	200X concave + convexe apparemment peu épaisse les particules	2000X crêtes peu nombreuses, petites		2000X présence 5000X de voiles très fins 5000X particules lisses
018-PD	50X majoritairement des particules - droites	50X 200X rectangles fragmentés aux extrémités	2000X aucune	5000X très très peu Surface assez lisse	—
018-PD gonflé	— - droites	200X particules fragmentées	2000X aucune	5000X fragments se séparant de la surface	—
018-01	100X fibres 200 µm - droites	100X concaves + convexes	2000X petites crêtes, assez nombreuses, dans le sens de la fibre 5000X - crêtes dans le sens de la fibre - très petites crêtes transversales	—	—

Tableau: Observation des surfaces des fibres (suite)

	Longueur/diamètre courbures	Surface (creux ou plein)	Crêtes (stries)	Craquelures	Voiles
018-05	200X fibres 200 µm - ondulées, peu courbées	200X concaves surtout	2000X - petites crêtes, assez nombreuses, désordonnées - partie creuse de la fibre: crêtes assez nombreuses et désordonnées	2000X plutôt craquelés à la surface convexe	—
018-06	200X fibres courtes ≈ 50 µm	200X concaves + convexes	2000X très petites crêtes, assez désordonnées	—	2000X voile fin surtout lisse (à côté des fibres) 5000X voile semble le prolongement de la fibre, voile + fibre assez lisse
019-01	50X Particules surtout + fibres - droites	200X concave + convexe	2000X - peu de crêtes - assez lisse 5000X légères crêtes transversales ou à angle avec l'axe de la fibre	—	—

Tableau: Observation des surfaces des fibres (suite)

	Longueur/diamètre courbures	Surface (creux ou plein)	Crêtes (stries)	Craquelures	Voiles
019-04	50X fibres 200-300 µm -assez droites	200X concave + convexe	2000X concave: stries fines, presque transversale par rapport à l'axe de la fibre 5000X concave: crête dans le sens de la fibre		200X pressent le voile 2000X - voile assez épais, fréquent - mi-lisse, mi-strié
019-05	50X fibres 100-200 µm plus courtes que 04 - légèrement courbée	200X concave + convexe	2000X - crêtes peu nombreuses, fines dans le sens de la fibre - strie transversale		2000X voile mince sur le milipore
L-Jolin	- Tortillées - Courbées	500X concave + convexe	4000X - crêtes assez nombreuses, désordonnées, en forme de pointe - arrachement de "pelures" en surface		7000X - fissures dans le sens de la fibre - surface assez lisse
SUS-INI	50X Particules très petites 50-100 µm - droites	200X concave + convexe	—	2000X pelure aux extrémités fragmentées en surfaces 2000X petite fibre: surface assez lisse	10000X surface lisse

Tableau: Observation des surfaces des fibres (suite)

	Longueur/diamètre courbures	Surface (creux ou plein)	Crêtes (stries)	Craquelures	Voiles
10 passes	50X Particules petites 50-100 µm - droites	—	2000X surface assez lisse		
FPD 220°C	50X Fibres surtout petites 50-100 µm - droites	—	2000X surface assez lisse	2000X (pelure) fragmention surface	
Solvolyse	200X Fibres extrêmement - petites en longueur: ≈ 10 µm - 1 µm en diamètre - droites - Présence de particules sphériques nombreuses (pas d'artéfac)				5000X surface de toutes particules lisses: comme si une colle (ou voile) les recouvrait ainsi que le millipore 5000X: particules sphériques non recouvertes trous et protubérances de type alvéolaire 7000X dilution: particules non engluées, présence de nombreux trous pour les particules

Tableau: Observation des surfaces des fibres (suite)

	Longueur/diamètre courbures	Surface (creux ou plein)	Crêtes (stries)	Craquelures	Voiles
Hydro-lysat	Mêmes remarques que "solvolyse" sauf que les particules sphériques ne semblent pas montrer de protubérances alvéolaires à leur surface, les perforations (trous) y sont toujours présents.				
GL2/ GL1	Même chose que "hydrolysat"				

APPENDICE C

LISTE DES SYMBOLES

$conc_{i.}$ et $[\,]_i$	:	concentration initiale (base: masse totale bois + solvant)
$\tilde{T}_p$	:	température moyenne du préchauffeur
$\Delta\tilde{P}_X$	:	gradient de pression indicé du nombre de passes (X)
$\tilde{T}_R$	:	température du réacteur
Θ_R	:	temps de résidence (au réacteur)
Θ_p	:	temps de résidence (au préchauffeur) à $\tilde{T}_p$
conver. et X	:	conversion (base sèche)
$\Delta\tilde{P}$	:	gradient de pression
P deltoïdes	:	Populus Deltoïdes (peuplier faux tremble)
µm	:	micromètres (microns)
SV	:	sortie de la vanne d'homogénéisation
X_{ceLL}	:	conversion de la cellulose (base sèche)
DP	:	degré de polymérisation
MEB	:	microscopie électronique à balayage
n.m.	:	non mesuré
CG	:	chromatographie gazeuse

S.E.S.C. : sequential elution solvant chromatography

ETOH : éthanol

m.f. : "moisture free" (base sèche)

œse : alpha cellulose

lig. : lignine

hémi. : hémicellulose

FPT-8 : expérience no 8 de fractionnement aqueux sur le Populus Tremuloïdes

Ethan. : éthanol

Ethyl. glycol: éthylène glycol

PT-Még. : Populus Tremuloïdes Mégantic

Pop. Delt. : Populus Deltoïdes

ATG : analyse thermo-gravimétrique

Populus Delt.: Populus Deltoïdes

BTX : benzène, toluène, xylène

SR : sucres réducteurs

éch. : numéro d'échantillon

Créo : créosote

FCC : fluid catalytic cracking

TM : thermo-mécanique

TMC	:	thermo-mécano-chimique
ϕ	:	diamètre
WAT	:	papier Watman
SUS-INI	:	suspension initiale (aqueux)
GL2/GL1	:	gâteau lavé 1 et 2
p.é.	:	point d'ébullition
TPN	:	température et pression normale
CPG	:	chromatographie à perméation de gel
CSES	:	chromatographie par solvant à élution séquentielle
MO	:	microscopie optique
SEC	:	size exclusion chromatography
η	:	viscosité intrinsèque (dl/g)
η_{sp}	:	η_{rel-1}
C	:	concentration du polymère (g/dl)
η_{rel}	:	$\frac{\eta_{solution}}{\eta_{solvant}}$
$\bar{d}_{10}$	:	dimension moyenne en nombre
$\bar{d}_{30}$	:	dimension moyenne en poids
n	:	nombre total de particules mesurées

f_i : nombre de particules de dimension d_i

d_i : dimension des particules de classe i

T_c : température critique

δ_H : paramètre de solubilité indiquant la capacité du solvant à faire des ponts hydrogène

PA : passes

PD : Populus DeltoÏdes

RPM : révolution par minute

T : température

MPa : 1×10^6 Pa